FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

138. BAND

DRITTES HEFT

MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm, Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer

---

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2

Band 138 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 3

Originalabhandlungen.

Seite

Flaschka, H., A. Holasek und **A. M. Amin,** Die acidimetrische Mikrobestimmung des Kaliums nach Fällung mit Tetraphenyloborat-Ion. 161

Bock, R., H. Kusche und **E. Bock,** Über die Trennung anorganischer Stoffgemische durch Verteilung. 8. Mitteilung: Die Verteilung von Metallbromiden zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther. Mit 6 Textabbildungen 167

Diemair, W., und **G. Schwindling-Manderscheid,** Der Einfluß der UV-Bestrahlung auf die Citronensäure der Milch. Mit 1 Textabbildung . . 179

Castiglioni, A., und **M. Nivoli,** Über Piperazinbestimmung. VII. Mitteilung 186

Castiglioni, A., und **M. Nivoli,** Papierchromatographische Trennung des Piperazins vom Hexamethylentetramin 187

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz- Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für medizinische Chemie und Pregl-Laboratorium der Univ. Graz
(Vorstand: Prof. Dr. H. Lieb).

Die acidimetrische Mikrobestimmung des Kaliums nach Fällung mit Tetraphenyloborat-Ion.

Von

H. Flaschka, A. Holasek und A. M. Amin.

(Eingegangen am 19. Dezember 1952.)

Im Tetraphenyloborat-Ion fanden Wittig und Raff[1] eine Substanz, die mit Kalium, Ammonium, Rubidium und Cäsium sehr schwer lösliche Niederschläge bildet. Die Verbindungen fallen formelrein und können nach Trocknen zur Gewichtskonstanz gewogen werden. Diese gravimetrischen Bestimmungen führen zu sehr genauen Werten, da mit einem überaus günstigen Faktor gerechnet werden kann. Besonders eingehend wurde die Bestimmung des Kaliums von Raff und Brotz[2] studiert, die auch über die Möglichkeit einer konduktometrischen Titration berichteten. Auch die übrigen einwertigen Metall-Ionen (z. B. Silber und Thallium) geben schwer lösliche Niederschläge, desgleichen die alkaliähnlichen Stickstoff- und Sauerstoffbasen[3]. Von letzterer Tatsache machten Schulz und Mayer[4] bei der gravimetrischen Bestimmung von Arzneistoffen praktischen Gebrauch.

Flaschka[5] übertrug das Verfahren von Raff und Brotz in den Mikromaßstab und erhielt nach Präzisierung der Waschvorschrift auch bei Kaliummengen von nur 100 μg und darunter sehr gute Resultate.

Wie schon Wittig und Raff mitteilten, reagiert das Tetraphenyloborat auch mit einigen Schwermetallen, wobei jedoch z. T. Zersetzung eintritt. Inwiefern sich diese Reaktionen analytisch verwerten lassen, bedarf noch näherer Untersuchungen.

Der Wunsch, die länger dauernde gravimetrische Bestimmung durch ein rascheres Titrationsverfahren zu ersetzen, führte uns dazu, die von Wittig und Raff angegebene Reaktion zwischen Tetraphenyloborat und Quecksilber(II)-Chlorid analytisch auszuwerten:

$$K[B(C_6H_5)_4] + 4\,HgCl_2 + 3\,H_2O = 4\,C_6H_5HgCl + 3\,HCl + KCl + H_3BO_3.$$

Danach ließe sich das Kalium bei Titration der Salzsäure mit einem Faktor von MG/3 oder bei Titration von Salz- *und* Borsäure sogar mit MG/4 erfassen. Trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen haben sich bisher aber keine brauchbaren Werte erzielen lassen*.

* Während der Drucklegung wurde doch noch eine Möglichkeit gefunden, auf der obigen Gleichung basierend eine Bestimmung zu erarbeiten, über die demnächst berichtet wird.

In der Zwischenzeit wurde eine Mikrotitration auf oxydimetrischer Basis veröffentlicht. Spier[6] fand, daß beim Erwärmen des Kaliumtetraphenyloborates mit einer Cerisalzmaßlösung die Oxydation zwar nicht vollständig ist, jedoch unter konstant gehaltenen Bedingungen stets annähernd bis zum gleichen Grad getrieben wird. So konnte er sehr kleine Kaliummengen mit einem recht günstigen Faktor bestimmen.

Rüdorff und Zannier[7] beschrieben jüngst eine Methode zur Makrotitration. Sie fanden, daß das Silbersalz der Tetraphenyloborsäure in Aceton viel schwerer löslich ist, als das entsprechende Kaliumsalz. Man kann also den Kaliumniederschlag in Aceton lösen und mit einer Silbernitratlösung titrieren. Hierbei wird zur besseren Kenntlichmachung des Endpunktes (Eosin) eine gemessene Menge einer Kaliumbromidlösung bekannten Gehaltes zugesetzt. Die Acetonmenge soll möglichst klein gehalten werden, andernfalls sich die Löslichkeit des Silbersalzes störend bemerkbar macht. Versuche, dieses elegante Makroverfahren in den Mikromaßstab zu übertragen, wurden nicht gemacht. Die Umrechnung auf die hierbei dann erlaubten Acetonmengen ergibt untragbare Bedingungen, ganz abgesehen davon, daß bei Mikrotitrationen Adsorptionsindicatoren nicht immer befriedigend funktionieren.

Wir suchten daher nach einem anderen Prinzip und fanden ein solches auch. Das weiter unten beschriebene Verfahren wurde unter dem Gesichtspunkte erarbeitet, eine Methode zu schaffen, das Kalium im Blutserum routinemäßig maßanalytisch zu bestimmen. Hierbei war es erwünscht, eine Möglichkeit zu finden, nicht das Tetraphenyloborat als Angriffspunkt des Titrationsmittels zu wählen, sondern das Kalium selbst, da bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse nicht abzusehen war, welche normalen oder pathologischen Serumbestandteile ebenfalls eine Fällung ergeben würden. Diese müßte dann den Kaliumwert verfälschen. Wie sich in zahlreichen, erst an reinen Kaliumlösungen gemachten Versuchen zeigte, ist aber das ausgearbeitete Verfahren nicht nur auf die Analyse von Serum beschränkt, sondern kann sehr wohl als universell brauchbare Mikroschnellbestimmung betrachtet werden.

Verascht man einen Niederschlag von Kaliumtetraphenyloborat im Platintiegel, so treten anfangs beim Erhitzen mit kleiner Flamme weiße bis bräunliche Dämpfe auf. Dann beginnt der Niederschlag von der heißesten Stelle her rasch zu verkohlen; bei Rotglut bildet sich dann eine glasige Schmelze. Bei größeren Niederschlagsmengen ist diese von Kohlepartikeln durchsetzt. Löst man die Schmelze nach dem Abkühlen in etwas Wasser und dampft zur Trockne, so erhält man nach erneutem Glühen einen rein weißen Rückstand. Dieser erwies sich als Kaliummetaborat. Diese Überführung verläuft quantitativ, was man den Daten der Tab. 1 entnehmen kann. Dort sind die aus der Einwaage von Kaliumtetraphenyloborat berechneten den tatsächlich gefundenen Auswaagen

an Metaborat gegenübergestellt. Die zur acidimetrischen Titration des gebildeten Metaborates berechneten und im Versuch verbrauchten ml 0,1 n Salzsäure sind gleichfalls angeführt. In der mit Salzsäure gegen Methylrot-Methylenblau austitrierten Lösung wurde nach Zugabe von Mannit die Borsäure gegen Phenolphtalein titriert. Auch diese Daten sind wiedergegeben. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

Tabelle 1.

mg Kaliumtetraphenyloborat gegeb.	mg KBO_2		ml 0,1 n HCl		ml 0,1 n NaOH	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
481,0	110,0	109,4	13,42	13,32	13,42	13,32
513,0	117,3	117,6	14,32	14,30	14,32	14,43
247,0	56,5	56,5	6,89	6,91	6,89	6,98

Ganz anders verhält sich der Tetraphenyloboratniederschlag von Ammonium oder einer organischen Base. Erhitzt man z. B. Ammoniumtetraphenyloborat in einem Platintiegel rasch, am besten so, daß die entwickelten Dämpfe abbrennen, dann ist nach Verglühen des an der Wand hängenden Kohlebelages der Tiegel vollkommen leer. Bei langsamer Veraschung kann es bisweilen vorkommen, daß der Niederschlag langsam zusammenschmilzt, allmählich verkohlt und dann eine glasige Schmelze hinterläßt, die vermutlich aus Borsäure oder Anhydrid besteht. Nach dem Auflösen in Wasser ist bisweilen gegen Methylrot alkalische Reaktion festzustellen und Nesslers Reagens gibt positive Reaktion. Es handelt sich offenbar um Ammonium, das in kleinen Bläschen der zähen Schmelze eingeschlossen ist.

Verglüht man aber ein Gemenge von Kalium- und Ammoniumtetraphenyloborat, so ist in keinem Falle Ammonium vorzufinden, da offenbar das Kaliummetaborat als Flußmittel wirkt und dergestalt das Entweichen des Ammoniaks erleichtert. Von einer genaueren Untersuchung dieser Reaktionen wurde Abstand genommen, da diese Kenntnis für analytische Belange unwesentlich ist, sofern nur festgestellt wurde, daß Ammoniak in keinem Falle die Kaliumbestimmung stört. Auch für den Fall, daß etwas freie Borsäure sich bei langsamer Veraschung bilden sollte, ist keine Störung zu erwarten, was aus den Untersuchungen dieser Titration von Ballczo[8] hervorgeht.

Der Befund, daß durch anwesende Ammoniumsalze keine Komplikationen zu befürchten sind, war sehr wesentlich. Das äußerst feinkristallin fallende Kaliumtetraphenyloborat ist beim Arbeiten mit Mikromengen trotz des ausgesprochen niederen Löslichkeitsproduktes gegen Anlösen beim Waschen sehr empfindlich. Flaschka[5] verwendet daher als Waschflüssigkeit Wasser, das mit Kaliumtetraphenyloborat gesättigt

ist. Diese Schwierigkeit (die Lösung ist nicht lange haltbar) läßt sich nun umgehen. Man setzt der Kaliumlösung bewußt Ammoniumsalz im Überschuß zu, fällt beide Kationen und vermindert so die Gefahr von Kaliumverlusten bei zu intensivem Waschen. Überdies wird die Filtration wesentlich erleichtert, da die größeren Niederschlagsmengen, besonders die des Ammoniumsalzes in groben Flocken ausgeschieden werden. Die von Rüdorff und Zannier[7] gefundene Möglichkeit, durch Zugabe von etwas Aluminiumchloridlösung die Filtration reiner Kaliumtetraphenyloboratniederschläge zu erleichtern, läßt sich ja hier leider nicht verwenden.

Die Niederschläge neigen sehr zum Kriechen. Das Arbeiten im Zentrifugenglas ist fast immer mit zwar kleinen, aber doch merklichen Verlusten verbunden, da beim Dekantieren oder Absaugen die an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende und an der Wand des Glases haftende Haut verloren geht. Durch Überziehen der Gefäßwand mit einer Schicht eines Siliconharzes konnte dieses Übel wohl verringert, jedoch nicht gänzlich beseitigt werden. Man arbeitet daher besser mit Filtration. Fällt man in einem Becherglas, dann hat man damit zu rechnen, daß der oft recht hartnäckig an der Wand haftende Niederschlag nur schwer auf das Filter zu bringen ist. Man braucht dann unverhältnismäßig viel Aceton, um den Niederschlag aus Fällungsgefäß und Filter zu lösen und in das Veraschungsgefäß zu spülen. Da vor dem Verglühen das Aceton weggedunstet werden muß, bedeutet dies eine unerwünschte Verlängerung der Analysendauer. Man verfährt daher zweckmäßig so, daß Fällung, Filtration, Waschen, Verglühen und auch Titration in einem Platintiegel oder einer Platinschale durchgeführt werden. In diesem Falle verwendet man das Prinzip der umgekehrten Filtration mittels Filterstäbchen. Diese Art zu arbeiten ist gerade dann sehr angenehm, wenn das Kalium im Zuge eines Analysenganges nach vorangegangenen Trennungen bestimmt werden soll. Man hat dann die Alkalisulfate oder Chloride in summa im Platingefäß zur Auswaage gebracht und kann anschließend sofort die Kaliumbestimmung ausführen.

Wie im einzelnen am besten vorgegangen wird, ist der nachstehenden Arbeitsvorschrift zu entnehmen, die sich nach zahlreichen Versuchen als die brauchbarste erwiesen hat.

Arbeitsvorschrift.

Man bringt die Probelösung in einen geräumigen Platintiegel und macht mit 3%iger Essigsäure schwach sauer (p_H 4—6). Dann versetzt man mit 0,5—2 ml 0,3%iger Ammoniumchloridlösung und erhitzt zum Sieden. Nun fällt man mit 3%iger Natriumtetraphenyloboratlösung und läßt auf Zimmertemperatur abkühlen. Es wird dann mit einem Porzellanfilterstäbchen B 2 filtriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. 2—3 Portionen von 0,5—1 ml Wasser haben sich stets als ausreichend erwiesen. Ist der Niederschlag trocken gesaugt, bringt man 1—2 ml Aceton in den Tiegel und löst durch Drehen und Schaben des Stäbchens am Tiegelboden den Niederschlag ab. Anschließend spült man das Stäbchen mit einigen

Tropfen Aceton ab und saugt zweimal je 0,5—1 ml Aceton in das Stäbchen und Ansatzglasrohr ein und bläst in den Tiegel aus. Nun verdampft man das Aceton, was am besten unter einen Infrarotstrahler vollzogen wird, und bringt zur Trockne. Dann wird erst über kleiner Flamme verkohlt und nachher bei Rotglut verascht. Anschließend pipettiert man einige ml 0,01—0,005 n Salzsäure in den Tiegel, erhitzt zum Sieden und titriert mit Natronlauge gegen Methylrot-Methylenblau-Mischindicator zurück.

Bemerkungen zur Arbeitsvorschrift. 1. Für die Analyse ist ein Platingefäß nicht unbedingt vonnöten. Man kann auch in einem Quarz-, ja sogar Porzellantiegel arbeiten. Nur ist dann, besonders im letzten Falle, das Veraschen bei möglichst tiefer Temperatur durchzuführen. Auf restloses Abbrennen der Kohleteilchen braucht in keinem Falle Wert gelegt zu werden, da diese auch in größerer Menge auf das Resultat ohne Einfluß sind.

2. Die Menge an zugesetztem Ammoniumchlorid ist nicht von Bedeutung. Um sicher zu gehen, daß der Niederschlag grobflockig fällt und leicht zu filtrieren ist, soll mindestens die gleiche, besser aber noch (besonders bei kleinen Kaliummengen) die doppelte molare Menge an Ammonium und mehr vorhanden sein.

3. Die Fällung soll am besten bei 70—80 N° C vorgenommen werden, was zu gut filtrierbaren Niederschlägen führt. Durch die Zugabe von Reagens und wegen der raschen Abkühlung im Platingefäß beginnt man in der Siedehitze und hat dann die richtige Temperatur.

4. An Reagens soll man mindestens das 1,5—2fache der berechneten Menge bezogen auf die Summe Kalium- und Ammonium-Ion nehmen. Ein größerer Überschuß schadet nicht.

5. Von einer direkten Titration des Kaliummetaborates ist abzuraten.

Man bestimmt den Verbrauch an Natronlauge für die Salzsäure in einem Blindversuch, der mit genau der gleichen Menge Säure und Indicator wie beim Hauptversuch angestellt wird.

Berechnung. Es seien B die ml Natronlauge im Blind- und H im Hauptversuch. Dann ist, wenn man die Normalität der Lauge mit N bezeichnet:

$$(B - H) \cdot N \cdot 39{,}096 = \text{mg } K.$$

Die anfänglichen Versuche wurden mit einer 0,00500 n Kaliummetaboratlösung gemacht. Diese Lösung wurde nach der Vorschrift von Ballczo[8] durch Einwaage von Kaliumjodat und Verglühen mit überschüssiger Borsäure hergestellt. Die Schmelze wurde in Methanol gelöst und dieses zum Vertreiben der überschüssigen Borsäure verkocht. Der verbleibende Rückstand wurde in Wasser gelöst und auf definiertes Volumen gebracht.

Von dieser Lösung wurden verschiedene Probemengen abgemessen und wie oben beschrieben behandelt. Bei Vorliegen jeweils gleicher Mengen von Salzsäure in Blind- und Hauptversuch, unter Verwendung der Boratlösung als Titrationsmittel, mußten die im Hauptversuch weniger verbrauchten ml genau gleich der angewandten Probemenge sein. Wie man aus Tab. 2 (S. 166) ersieht, ist dies tatsächlich der Fall. Die Werte schwanken nur um die bei solchen Titrationen unvermeidlichen Fehler von durchschnittlich 0,01—0,02 ml.

Kaliumlösungen, deren Gehalt aus Einwaagen von geglühtem Kaliumsulfat (p. a.) bekannt waren, wurden gleichfalls analysiert. Einige Resultate dieser Untersuchungen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Auch hier liegen die Schwankungen in der Größe, wie sie sich vorwiegend aus den Tropfenfehlern der Titration ergeben.

Tabelle 2.

ml 0,005 n KBO_2		
gegeb.	gefund.	Δ ml
0,89	0,88	—0,01
1,62	1,64	0,02
1,96	1,96	0,00
2,00	2,01	0,01
	1,99	—0,01
	2,00	0,00
	1,98	—0,02
	2,03	0,03
	1,99	—0,01
2,20	2,19	—0,01
2,44	2,40	—0,04
3,96	3,98	0,02
4,44	4,40	—0,04
5,05	5,01	0,04
5,25	5,28	0,03

Tabelle 3.

μg Kalium		
gegeb.	gefund.	Δ μg
98	103	5
142	139	—3
220	220	0
384	382	—2
463	460	—3
582	585	3
776	769	—7
1286	1290	4
1460	1430	—30
1500	1509	9

Schon seinerzeit wurde darauf verwiesen (Flaschka[1]), daß es möglich sein müßte, Fremd-Ionen mit Komplexon zu maskieren. Da aber nur in neutralem oder besser noch alkalischem Milieu die Komplexstärke vieler Kationen hinreichend groß ist, wurde versucht, das Kalium aus alkalischen Lösungen zu fällen. Auch dies ist möglich. Über diese Versuche, sowie über die Möglichkeit, Maskierungen mit Komplexon zu erreichen, soll jedoch gegebenenfalls gesondert berichtet werden.

Herr Prof. Dr. Lieb hat uns bei der Durchführung der Arbeit wertvolle Hilfe angedeihen lassen. Die Fa. Heyl & Co., Hildesheim, die Natriumtetraphenyloborat unter dem Namen „Kalignost" in den Handel bringt, ermöglichte die Durchführung der Untersuchungen durch Überlassung des Reagenses. Den Genannten sei auch an dieser Stelle für die Förderung herzlichster Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

Kalium wird zusammen mit Ammonium aus schwach saurer Lösung mittels Tetraphenyloborat-Ion gefällt. Der Niederschlag wird verascht, wobei sich das Ammoniumsalz verflüchtigt, während das Kaliumsalz in Kaliummetaborat übergeführt wird. Letzteres wird acidimetrisch titriert. Durch Zugabe von Ammoniumsalz wird erreicht, daß man Waschverluste vermeidet und besser filtrierbare Fällungen erhält.

Literatur.

[1] Wittig, G., u. P. Raff: Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 (1950); vgl. diese Z. **136**, 99 (1952). — [2] Raff, P., u. W. Brotz: Diese Z. **133**, 241 (1951). — [3] Broschüre der Fa. Heyl & Co. Hildesheim, 1952. — [4] Schulz, O. E., u. G. Mayer: Dtsch. Apotheker-Ztg. **21**, 358 (1952); vgl. diese Z. **137**, 3 (1952). — [5] Flaschka, H.: Diese Z. **136**, 99 (1952). — [6] Spier, H.: Biochem. Z. **322**, 467 (1952). — [7] Rüdorff, W., u. H. Zannier: Diese Z. **137**, 1 (1952). — [8] Ballczo, H., u. J. Sinabell: Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta **34**, 404 (1949); vgl. diese Z. **131**, 209 (1950).

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Techn. Hochschule Hannover.

Über die Trennung anorganischer Stoffgemische durch Verteilung.

8. Mitteilung[1].

Die Verteilung von Metallbromiden zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther.

Von

Rudolf Bock, Herta Kusche und Eleonore Bock.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 29. Dezember 1952.)

I. Einleitung.

Über die Verteilung von Metallbromiden zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther liegen umfangreiche, aber nur qualitative oder angenähert quantitative Arbeiten von Wada und Ishii[2–4] vor. Das Verhalten von Edelmetallbromiden bei der Extraktion mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln haben McBryde und Yoe[5] untersucht. Sonst finden sich auf diesem Gebiete in der Literatur nur vereinzelte Angaben: Irving und Rossotti[6] extrahieren Tl^{I}- und Ga-Bromid mit Äther, nach Sherrill[7] kann man $HgBr_2$ mit Benzol ausschütteln, nach Bode[8] geht Re^{VII} aus HBr-Lösung zu einigen Prozenten, Re^{IV} nur spurenweise in Äther. Pt läßt sich aus H_2PtBr_6-Lösung mit Äther ausschütteln, wenn man $SnCl_2$ zugibt (Wöhler und Spengel[9]). Angaben über die Extraktion von Sn^{IV} als Ätherat der Verbindung $SnBr_3OH \cdot H_2O$ finden sich bei Pfeiffer[10], über das System $MgBr_2$-Äther-H_2O bei Rowley und Reed[11]. Die Verteilung des Tl^{III}-Bromids wird analytisch von Miller[12] und Bretschneider[12a], die des In-Bromids von Vanossi[13] sowie Hudgens und Nelson[13a] verwendet. Und schließlich ist ein Verfahren zur Reinigung von Se-Verbindungen durch Extraktion des Bromids mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln vorgeschlagen worden[14].

Wenn man sich auch, vor allem auf Grund der Angaben von Wada und Ishii, im großen und ganzen ein Bild über das Verhalten der Bromide bei der Extraktion mit Äther machen kann, so lassen doch Genauigkeit und Vollständigkeit der Literaturwerte manches zu wünschen übrig. Zur Beseitigung dieser Mängel und Lücken wurden daher die im folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt. Weiterhin konnten verschiedentlich durch Analyse der Ätherschichten Anhaltspunkte über die Formeln der extrahierten Verbindungen gewonnen werden.

II. Durchführung der Versuche.

Die Verteilungskoeffizienten α wurden in der üblichen Weise durch Gleichgewichtseinstellung im Schütteltrichter und Analyse der beiden Schichten ermittelt. Die Verteilungskoeffizienten sind definiert als $\alpha = \frac{\text{Konz. in d. organ. Schicht}}{\text{Konz. in d. Wasserschicht}}$ und werden der Anschaulichkeit halber mit der Formel $P = \frac{100\,\alpha}{1+\alpha}$ auf die prozentuale Verteilung P umgerechnet[15]. Diese gibt an, wieviel Prozent der betreffenden Substanz sich nach einmaligem Schütteln in der organischen Phase befinden, wenn die Volumina nach der Gleichgewichtseinstellung gleich sind.

Die Volumina beider Schichten waren vor dem Schütteln im allgemeinen gleich, nur bei den Versuchen der Tab. 7 — soweit man sie mit 6 n bromwasserstoffsauren Ausgangslösungen durchführte — wurde wegen der sehr kleinen Verteilungskoeffizienten die doppelte Äthermenge verwendet. Während der Verteilung traten je nach der HBr-Konzentration der Wasserschicht mehr oder weniger große Volumenverschiebungen zugunsten der H_2O-Phase ein (vgl. Tab. 1), so daß der tatsächlich extrahierte, auf die Gesamtmenge des verteilten Elementes bezogene Anteil (der „Extraktionsgrad") häufig wesentlich kleiner war als die aus den Verteilungskoeffizienten berechnete prozentuale Verteilung. Man wird bei praktischen Anwendungen diesen Volumenverschiebungen dadurch Rechnung tragen, daß man das Äthervolumen vor der Verteilung entsprechend größer wählt.

Alle Versuche führte man bei Zimmertemperatur ohne besondere Konstanthaltung durch, nur die Werte der Tab. 1 wurden bei $20 \pm 1°$ C ermittelt. Die Schütteldauer betrug etwa 3 min; für die Analysen pipettierte man Anteile beider Schichten ab. Die Metallkonzentration der Ausgangslösungen war einheitlich 0,1 Mol/l. Der Äther wurde vor der Verwendung mit Fe^{II}-Sulfatlösung geschüttelt und von einer Mischung von festem $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und NaOH abdestilliert.

III. Herstellung der Ausgangslösungen. Analysenmethoden.

Die Ausgangslösungen wurden meist aus eingestellter HBr-Lösung und den Metallen, Bromiden, Oxyden oder Carbonaten erhalten. Die Au-Lösungen stellte man aus Metall und HBr unter Zugabe von Brom her, dessen Überschuß durch

vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbad entfernt wurde. Fe^{III}-Bromid, Sb^{V}-Bromid und Sn^{IV}-Bromid wurden nur in Lösung aus den niederen Wertigkeitsstufen durch Oxydation mit einem geringen Überschuß an Brom erhalten. Für die Versuche mit Mo^{VI} wurde Ammoniummolybdat in Bromwasserstoffsäure gelöst; durch Reduktion derartiger Lösungen mit Hg bei einer HBr-Konzentration von 2–3 n erhielt man Mo^{V}-Bromidlösungen. In allen Fällen ist die HBr-Konzentration der Ausgangslösungen unter der Annahme berechnet worden, daß die normalen Bromide darin enthalten sind; die Bildung komplexer Bromosäuren wurde also hierbei außer acht gelassen.

Die Analysen wurden im allgemeinen gravimetrisch nach den üblichen Verfahren durchgeführt. Kleine Mengen an Cu wurden colorimetrisch als Diäthyldithiocarbamat, Co wurde als Rhodanid und V als Vanadinphosphorwolframsäure bestimmt. Sn^{II} titrierte man nach der Verteilung in der wäßrigen Schicht mit Jodlösung. Anteile der Ätherschichten wurden vor der Analyse mit etwas Wasser versetzt und die Zweiphasensysteme im CO_2-Strom unter kräftigem Umschütteln auf die gleiche Weise titriert. So blieb ein etwaiger Sn^{IV}-Gehalt der Lösungen ohne Einfluß auf die Ergebnisse. Wie sich aber zeigte, waren die ätherischen Sn^{II}-Lösungen recht instabil, so daß bei Doppelbestimmungen der zweite Wert immer um mehrere Prozente niedriger lag als der erste. Die angegebenen Verteilungskoeffizienten sind daher in diesem System nicht sehr genau. Sn^{IV} wurde gravimetrisch ermittelt, da die jodometrische Bestimmung durch Ätherzersetzungsprodukte gestört wurde. Die Bestimmung des Brom-Ions in den Ätherschichten erfolgte nach dem Schütteln abgemessener Ätheranteile mit Wasser und Abdampfen des Äthers durch argentometrische Titration oder durch Wägung als AgBr.

Im Bereiche mittlerer P-Werte dürften die Versuchsfehler im allgemeinen einige Prozente betragen, wie aus den Abweichungen bei Wiederholungen verschiedener Versuche geschlossen werden konnte; die Ungenauigkeiten werden hier außer durch Analysenfehler wohl hauptsächlich durch die mangelnde Temperaturkonstanz verursacht. Bei sehr hohen und sehr niedrigen Verteilungskoeffizienten ist die Genauigkeit durch die von Fall zu Fall verschiedenen Analysenfehler der Phasen mit dem kleineren Metallgehalt bestimmt.

IV. Verteilungsversuche.

a) Die Verteilung von HBr. Zunächst wurde die Verteilung der Bromwasserstoffsäure selbst untersucht (Tab. 1 und Abb. 1, S. 170). Dazu schüttelte man jeweils 100 ml wäßrige HBr-Lösung der angegebenen Konzentration in einem graduierten Schüttelzylinder bei 20 ± 1° C mit 100 ml Äther, las die Volumina ab (± 1 ml) und analysierte die beiden Schichten.

Tabelle 1. *Verteilung von HBr zwischen Wasser und Diäthyläther. 100 ml Äther + 100 ml H_2O. $t = 20 \pm 1°$ C.*

Nr.	Ausgangslösung Mol HBr/l	Volumina nach der Verteilung		α	P %
		ml Äther	ml Wasser		
1	1,0	88	110	$0{,}0001_8$	$0{,}01_6$
2	2,0	86	113	0,0003	0,03
3	3,0	85	114	0,0003	0,03
4	4,0	72	125	0,0006	0,06
5	5,0	55	140	0,0013	0,13
6	6,0	27	166	0,0017	0,17

Die Löslichkeit des Äthers in der H_2O-Phase nimmt mit steigendem HBr-Gehalt der letzteren stark zu (vgl. auch Irving und Rossotti[6]), so daß bereits bei 6 n bromwasserstoffsauren Ausgangslösungen erhebliche Äthermengen verlorengehen. Aus diesem Grunde wurden alle Versuche mit anderen Elementen höchstens bis zu dieser Säurekonzentration aus-

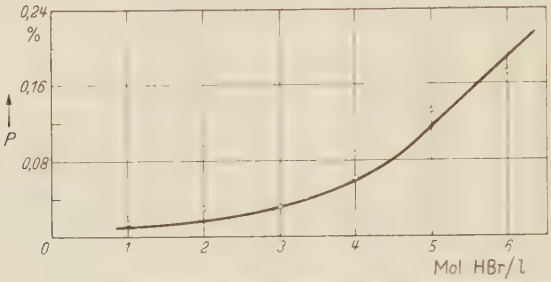

Abb. 1. Verteilung von HBr zwischen Wasser und Diäthyläther.

gedehnt. Man bemerkt ferner eine Volumenkontraktion des Gesamtsystems, die bei den Versuchen 5 und 6 mehrere Prozente beträgt. Die in den Äther gehenden HBr-Mengen sind bei allen untersuchten Säurekonzentrationen sehr gering.

b) Die Verteilung von Cu^{II}-, Au^{III}-, Zn^{II}- und Hg^{II}-Bromid. Die Verteilung der in merklicher Menge in den Äther gehenden Bromide der

Tabelle 2. *Verteilung von Cu^{II}-, Au^{III}-, Zn- und Hg^{II}-Bromid zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther. Zimmertemperatur.*

Nr.	Zusammensetzung der Ausgangslösungen	α	P %
1	0,1 Mol $CuBr_2$/1; 1,0 Mol HBr/1	0,0053	0,5
2	0,1 „ „ 3,0 „ „	0,015	1,5
3	0,1 „ „ 5,0 „ „	0,043	4,2
4	0,1 „ „ 6,0 „ „	0,066	6,2
5	0,1 Mol $AuBr_3$/1; 1,0 Mol HBr/1	184	99,5
6	0,1 „ „ 3,0 „ „	~ 5000	> 99,9
7	0,1 „ „ 4,5 „ „	34,6	97,2
8	0,1 „ „ 5,75 „ „	10,9	91,6
9	0,1 Mol $ZnBr_2$/1; 1,0 Mol HBr/1	0,013	1,3
10	0,1 „ „ 2,0 „ „	0,053	5,0
11	0,1 „ „ 4,0 „ „	0,052	4,9
12	0,1 „ „ 6,0 „ „	0,037	3.6
13	0,1 Mol $HgBr_2$/1; 0,00 Mol HBr/1*	15,8	94,0
14	0,1 „ „ 0,10 „ „ *	1,40	58,3
15	0,1 „ „ 0,20 „ „	0,428	30,0
16	0,1 „ „ 0,50 „ „	0,051	4,9
17	0,1 „ „ 1,0 „ „	0,035	3,4
18	0,1 „ „ 3,0 „ „	0,024	2,3
19	0,1 „ „ 6,0 „ „	0,015	1,5

* Ausgangslösung: 0,1 Mol $HgBr_2$ in Äther.

ersten und zweiten Gruppe des Periodischen Systems ist in Tab. 2 und Abb. 2 wiedergegeben. Au^{III} läßt sich, wie bereits bekannt, in einem weiten Bereich der HBr-Konzentration sehr gut ausschütteln, Hg^{II} dagegen nur bei weitgehender Abwesenheit von Bromwasserstoffsäure. Die Hg-Versuche in neutraler Lösung und in 0,10 n HBr wurden im Gegensatz zu dem sonstigen Vorgehen mit 0,1 n ätherischen $HgBr_2$-Ausgangslösungen durchgeführt, da diese Verbindung erst bei höheren Säure-

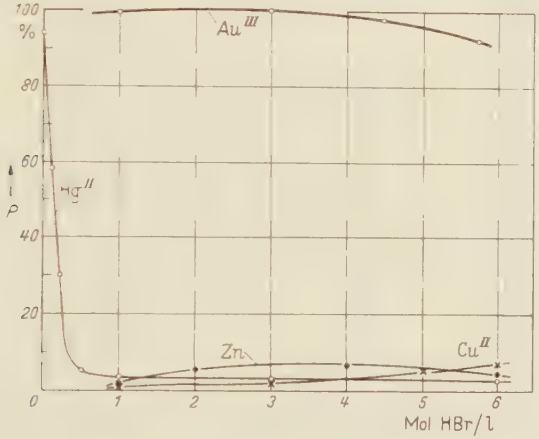

Abb. 2. Verteilung von Cu^{II}-, Au^{III}-, Zn- und Hg^{II}-Bromid zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther.

konzentrationen in der wäßrigen Lösung genügend löslich ist. Cu^{II}- und Zn-Bromid gehen nur zu einigen Prozenten in die organische Schicht, die extrahierten Mengen können aber bei analytischen Trennungen nicht mehr vernachlässigt werden.

c) Die Verteilung von Ga-, In- und Tl^{III}-Bromid. Die Bromide der III *B*-Gruppe des Periodischen Systems sind bereits mehrfach untersucht worden, die Literaturangaben widersprechen sich aber teilweise. Die in Tab. 3 und Abb. 3 (S. 172) wiedergegebenen Versuche stimmen hinsichtlich des In- und Tl^{III}-Bromids mit den Angaben von WADA und ISHII[2,4] befriedigend überein, die Werte für Ga-Bromid liegen dagegen wesentlich höher als die von WADA und ISHII sowie die von IRVING und ROSSOTTI[6] angegebenen. Da die Metallkonzentrationen bei den verschiedenen Autoren unterschiedlich sind, kann man aber kaum Vergleiche ziehen.

Tl^{III} läßt sich über einen weiten HBr-Konzentrationsbereich schon bei einmaliger Extraktion vollständig ausschütteln. Ga- und In-Bromid gehen nur bei mindestens 5 n bzw. 3 n HBr gut in den Äther, wobei die Verteilungskoeffizienten des Indiums im Maximum wesentlich höher sind

Tabelle 3. *Verteilung von Ga-, In- und Tl^{III}-Bromid zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther. Zimmertemperatur.*

Nr.	Zusammensetzung der Ausgangslösungen	α	P %
1	0,1 Mol $GaBr_3$/l; 2,0 Mol HBr/l	0,009	0,9
2	0,1 „ „ 3,0 „ „	0,015	1,5
3	0,1 „ „ 3,5 „ „	0,097	8,8
4	0,1 „ „ 4,0 „ „	1,21	54,8
5	0,1 „ „ 5,0 „ „	29,1	96,7
6	0,1 „ „ 5,5 „ „	22,2	95,7
7	0,1 „ „ 6,0 „ „	19,0	95,0
8	0,1 Mol $InBr_3$/l; 0,53 Mol HBr/l	0,017	1,7
9	0,1 „ „ 1,0 „ „	0,177	15,0
10	0,1 „ „ 2,0 „ „	5,74	85,2
11	0,1 „ „ 3,0 „ „	72	98,6
12	0,1 „ „ 4,0 „ „	800	99,9
13	0,1 „ „ 5,0 „ „	250	99,4
14	0,1 „ „ 6,0 „ „	14,3	93,5
15	0,1 Mol $TlBr_3$/l; 0,08 Mol HBr/l	36,9	97,4
16	0,1 „ „ 1,0 „ „	1200	> 99,9
17	0,1 „ „ 2,0 „ „	6000	> 99,9
18	0,1 „ „ 4,0 „ „	8000	> 99,9
19	0,1 „ „ 6,0 „ „	98	99,0

als die des Galliums. Tl^{I}-Bromid, das sich nach Irving und Rossotti ebenfalls extrahieren läßt, wurde nicht untersucht.

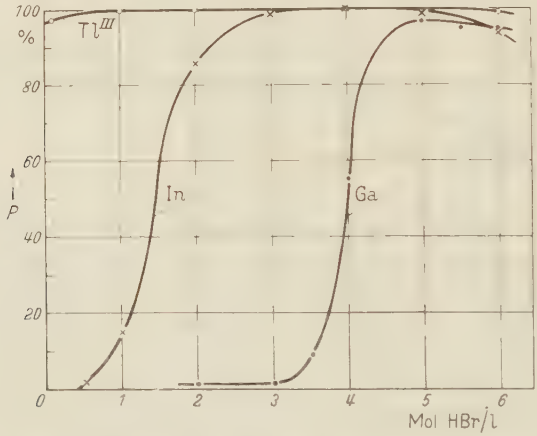

Abb. 3. Verteilung von Ga-, In- und Tl^{III}-Bromid zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther.

d) Die Verteilung von Sn^{II}-, Sn^{IV}- und Ge-Bromid. Sn^{II}- und Sn^{IV}-Bromid gehen, wie Tab. 4 und Abb. 4 zeigen, bei mittleren HBr-Konzentrationen recht gut in den Äther. Überraschenderweise geben beide

Systeme ein Maximum der Verteilungskurven bei etwa 4 n HBr, und auch die Verteilungskoeffizienten sind annähernd gleich. Ein derartig ähnliches Verhalten von zwei verschiedenen Wertigkeitsstufen eines Elementes ist bisher noch nie beobachtet worden.

Tabelle 4. *Verteilung von Sn^{II}- und Sn^{IV}-Bromid zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther. Zimmertemperatur.*

Nr.	Zusammensetzung der Ausgangslösungen	α	P %
1	0,1 Mol $SnBr_2$/1; 1,0 Mol HBr/1	0,46	32
2	0,1 „ „ 2,0 „ „	1,8	64
3	0,1 „ „ 3,0 „ „	3,7	79
4	0,1 „ „ 4,0 „ „	5,3	84
5	0,1 „ „ 5,0 „ „	3,5	78
6	0,1 „ „ 6,0 „ „	0,56	36
7	0,1 Mol $SnBr_4$/1; 1,0 Mol HBr/1	0,131	11,5
8	0,1 „ „ 2,0 „ „	0,824	45,2
9	0,1 „ „ 3,0 „ „	2,78	73,6
10	0,1 „ „ 4,0 „ „	5,84	85,4
11	0,1 „ „ 5,0 „ „	3,43	77,4
12	0,1 „ „ 6,0 „ „	0,820	45,1

Weiterhin wurde noch versucht, die Verteilung des Ge^{IV}-Bromids zu bestimmen. Beim Lösen von $GeBr_4$ in 6 n HBr trat aber bereits durch Hydrolyse Trübung ein, die sich bei Ätherzugabe erheblich verstärkte.

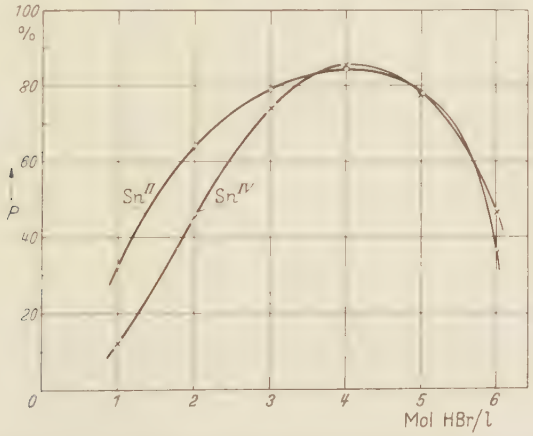

Abb. 4. Verteilung von Sn^{II}- und Sn^{IV}-Bromid zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther.

Im Äther befanden sich etwa 10—20% des Germaniums; da die Wasserschicht inhomogen war, konnte der Verteilungskoeffizient nicht bestimmt werden. Von weiteren Versuchen bei geringeren Säurekonzentrationen wurde daher Abstand genommen.

Tabelle 5. *Verteilung von As^{III}-, Sb^{III}- und Sb^{V}-Bromid zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther. Zimmertemperatur.*

Nr.	Zusammensetzung der Ausgangslösungen	α	P %
1	0,1 Mol $AsBr_3$/1; 1,0 Mol HBr/1	0,031	3,0
2	0,1 „ „ 3,0 „ „	0,072	6,7
3	0,1 „ „ 4,0 „ „	0,296	22,8
4	0,1 „ „ 5,0 „ „	1,71	63,1
5	0,1 „ „ 6,0 „ „	2,69	72,9
6	0,1 Mol $SbBr_3$/1; 2,0 Mol HBr/1	0,609	37,9
7	0,1 „ „ 3,0 „ „	0,287	22,3
8	0,1 „ „ 4,0 „ „	0,175	14,9
9	0,1 „ „ 5,0 „ „	0,099	9,0
10	0,1 „ „ 6,0 „ „	0,065	6,1
11	0,1 Mol $SbBr_5$/1; 4,5 Mol HBr/1	37,4	97,4
12	0,1 „ „ 5,0 „ „	20,9	95,4
13	0,1 „ „ 5,5 „ „	11,1	91,7
14	0,1 „ „ 6,0 „ „	3,90	79,6

e) Die Verteilung von As^{III}-, Sb^{III}- und Sb^{V}-Bromid. Aus den Angaben von Wada und Ishii[2, 4] konnte geschlossen werden, daß sich Sb^{III} in geringem Maße als Bromid ausschütteln läßt; über die Verteilung des As^{III}- und Sb^{V}-Bromids war bisher nichts bekannt.

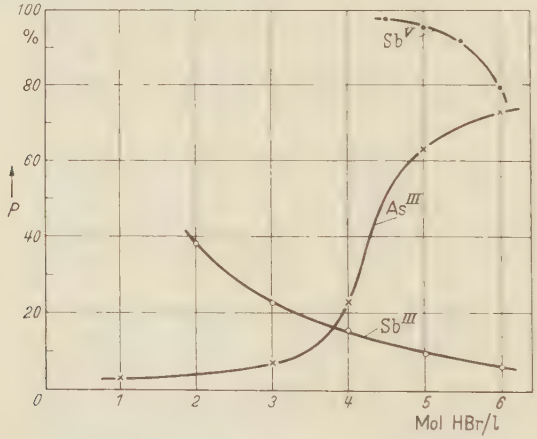

Abb. 5. Verteilung von As^{III}-, Sb^{III}- und Sb^{V}-Bromid zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther.

Wie Tab. 5 und Abb. 5 zeigen, steigt die Verteilungskurve des As^{III} mit der HBr-Konzentration stark an, Sb^{III} läßt sich dagegen aus schwach saurer Lösung besser extrahieren. Letzteres wurde nicht bei kleinerer

HBr-Konzentration als 2 n untersucht, da sich in 1 n HBr durch Hydrolyse Niederschläge bildeten. Beim Verdünnen stark bromwasserstoffsaurer Sb^{V}-Lösungen traten schon in 4 n HBr Niederschläge auf, die sich merkwürdigerweise reversibel durch Erwärmen in Lösung bringen ließen und beim Abkühlen wieder ausfielen, während durch Zugabe von konz. Bromwasserstoffsäure keine Auflösung bewirkt werden konnte. Im Konzentrationsbereich von 4,5—5,5 n HBr läßt sich Sb^{V} sehr gut ausschütteln, bei noch höherer Acidität tritt ein steiler Abfall der Verteilungskurve ein.

f) Die Verteilung von Se^{IV}-, Mo^{VI}- und Fe^{III}-Bromid. Nach WADA und ISHII[2, 4] lassen sich Fe^{III}- und Mo^{VI}-Bromid nur verhältnismäßig schlecht extrahieren; über die Verteilung des Se^{IV} liegt eine kurze Angabe für hohe HBr-Konzentrationen vor[14].

Tabelle 6. *Verteilung von Se^{IV}-, Mo^{VI}- und Fe^{III}-Bromid zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther. Zimmertemperatur.*

Nr.	Zusammensetzung der Ausgangslösungen	α	P %
1	0,1 Mol Se^{IV}-bromid/1; 1,0 Mol HBr/1	0,003	0,3
2	0,1 „ „ 4,0 „ „	0,036	3,5
3	0,1 „ „ 5,0 „ „	0,224	18,3
4	0,1 „ „ 6,0 „ „	0,449	31,0
5	0,1 Mol NH_4-Molybdat/1; 2,0 Mol HBr/1	0,0016	0,16
6	0,1 „ „ 4,0 „ „	0,029	2,8
7	0,1 „ „ 5,0 „ „	0,333	25,0
8	0,1 „ „ 6,0 „ „	1,18	54,1
9	0,1 Mol $FeBr_3$/1; 1,0 Mol HBr/1	< 0,001	< 0,1
10	0,1 „ „ 2,0 „ „	0,014	1,4
11	0,1 „ „ 3,0 „ „	1,22	55,0
12	0,1 „ „ 4,0 „ „	33,2	97,1
13	0,1 „ „ 5,0 „ „	33,6	97,1
14	0,1 „ „ 6,0 „ „	17,5	94,6

Die in Tab. 6 und Abb. 6 (S. 176) wiedergegebenen Versuche zeigen, daß Se^{IV} und Mo^{VI} nur aus starker Bromwasserstoffsäure, und auch dann nicht sehr gut, extrahiert werden können. Beim Fe^{III} ergab sich ein Maximum der Verteilung von etwa 97 %, bei HBr-Konzentrationen von 4—5 n. Die wesentlich niedrigeren Werte von WADA und ISHII erklären sich möglicherweise durch eine teilweise Zersetzung der wäßrigen Ausgangslösung in $FeBr_2$ und Brom, eine Reaktion, die durch die weitgehende Extraktion des freien Broms mit Äther begünstigt wird. Bei den Versuchen der Tab. 6 enthielten die Fe-Lösungen daher noch überschüssiges Br_2, durch das diese Zersetzung zurückgedrängt werden sollte. Trotzdem ist es nicht

ausgeschlossen, daß auch hier ein kleiner Teil des Eisens reduziert worden war und die Verteilungskoeffizienten des reinen Fe^{III}-Bromids noch höher liegen.

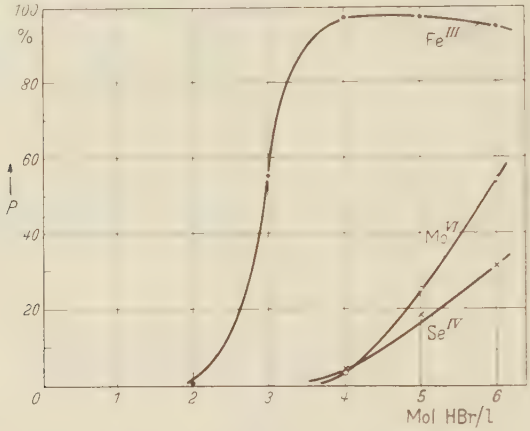

Abb. 6. Verteilung von Se^{IV}-, Mo^{VI}- und Fe^{III}-Bromid zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther.

g) Die Verteilung einiger schlecht extrahierbarer Elemente. Schließlich wurden noch die Verteilungskoeffizienten einiger Elemente bestimmt, die nur spurenweise in das organische Lösungsmittel gehen (Tab. 7). Die sehr niedrigen Werte vor allem beim Co, Ni und V^{IV} lassen gute

Tabelle 7. *Verteilung einiger schlecht extrahierbarer Bromide.*

Nr.	Zusammensetzung der Ausgangslösungen	α	P %
1	0,1 Mol $CdBr_2$/1; 1,0 Mol HBr/1	0,004	0,4
2	0,1 „ „ 6,0 „ „	0,009	0,9
3	0,1 Mol V^{IV}-Bromid/1; 1,0 „ „	~ 0,00001	~ 0,001
4	0,1 „ „ 6,0 „ „	~ 0,00001	~ 0,001
5	0,1 Mol Te^{IV}-Bromid/1; 1,0 „ „	0,007	0,7
6	0,1 „ „ 6,0 „ „	0,022	2,2
7	0,1 Mol $CoBr_2$/1; 1,0 „ „	0,0001	0,01
8	0,1 „ „ 6,0 „ „	0,0008	0,08
9	0,1 Mol $NiBr_2$/1; 1,0 „ „	< 0,0003	< 0,03
10	0,1 „ „ 6,0 „ „	< 0,0003	< 0,03

Trennungsmöglichkeiten dieser Elemente vom Eisen und anderen gut extrahierbaren Bromiden voraussehen. Mo^{V} wurde nur qualitativ bei 1 n und 6 n bromwasserstoffsauren Ausgangslösungen untersucht: es ging nicht merklich in den Äther.

V. Zusammensetzung der extrahierbaren Verbindungen.

Zum Ermitteln der Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen schüttelte man die betreffenden Elemente bei verschiedenen HBr-Konzentrationen der Wasserschicht mit Äther aus und bestimmte das Verhältnis Metall : Brom im Äther. Die gefundenen Werte wurden noch um die HBr-Menge korrigiert, die laut Tab. 1 auch aus reiner HBr-Lösung extrahiert wird; diese Korrektur ist jedoch in allen Fällen gering und tritt in den Angaben der Tab. 8 meist überhaupt nicht in Erscheinung.

Ändert sich das Verhältnis Metall : Brom im Äther bei einer Variation der HBr-Konzentration der Wasserschicht nicht, so wird es mit großer Wahrscheinlichkeit der Zusammensetzung der extrahierten Verbindung entsprechen. Wenn dieses Verhältnis dagegen nicht konstant bleibt, muß man annehmen, daß mehrere verschiedene Verbindungen gleichzeitig extrahiert werden, deren Mengenverhältnisse von der HBr-Konzentration der Wasserschicht abhängen. In diesem Falle kann man keine Angaben über die extrahierte Verbindung machen.

Bei den Versuchen war eine erhebliche Fehlerquelle dadurch gegeben, daß winzige Tröpfchen der Wasserschicht nach der Verteilung im Äther suspendiert bleiben und die Brombestimmungen stören können. Es wurden auch bei Wiederholungen gleicher Versuche mehrfach kleinere Bromwerte erhalten, wenn die Ansätze vor der Analyse längere Zeit stehengeblieben waren. Daher ließ man die beiden Schichten im Schütteltrichter sich über Nacht vollständig klären und filtrierte den Äther dann

Tabelle 8. *Verhältnis Metall: Brom im Äther.*

Nr.	Element	Mol HBr/l (Ausgangslsg.)	P %	Verhältnis Metall : Brom	
				gefunden	korrigiert
1	Au^{III}	1,0	99,5	1 : 4,1	1 : 4,1
2	„	3,0	> 99,9	1 : 4,1	1 : 4,1
3	Hg^{II}	0,16	36,7	1 : 2,4	1 : 2,4
4	„	0,50	4,9	1 : 2,5	1 : 2,5
5	Ga	3,5	8,8	1 : 4,3	1 : 4,2
6	„	5,0	96,7	1 : 4,2	1 : 4,2
7	In	2,0	85,2	1 : 3,9	1 : 3,9
8	„	5,0	99,4	1 : 4,4	1 : 4,3
9	Tl^{III}	1,0	> 99,9	1 : 4,1	1 : 4,1
10	„	4,0	> 99,9	1 : 3,9	1 : 3,9
11	As^{III}	3,0	6,7	1 : 1,0	1 : 0,9
12	„	5,0	63,1	1 : 2,1	1 : 2,0
13	„	6,0	72,9	1 : 2,2	1 : 2,1
14	Sb^{III}	2,0	37,9	1 : 3,5	1 : 3,5
15	„	4,0	14,9	1 : 3,7	1 : 3,7
16	Mo^{VI}	5,0	25,0	1 : 2,2	1 : 2,1
17	„	6,0	54,1	1 : 2,5	1 : 2,4
18	Fe^{III}	4,0	97,1	1 : 4,1	1 : 4,1
19	„	5,0	97,1	1 : 4,4	1 : 4,3

noch durch ein trockenes Filter. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln sind die Brombestimmungen in den organischen Schichten als nicht sehr genau anzusehen. Die Fe^{III}-Ausgangslösungen wurden vor der Ätherzugabe von überschüssigem Brom befreit, um Störungen durch eventuelle Bildung von HBr im Äther auszuschalten.

Die Ergebnisse finden sich in Tab. 8 (S. 177), wobei die jeweils mit angeführte prozentuale Verteilung im allgemeinen nicht erneut bestimmt, sondern aus den vorhergehenden Tabellen übernommen wurde. Aus den in der letzten Spalte angeführten Werten ergibt sich, daß bei den betreffenden HBr-Konzentrationen Au, Ga und Tl^{III} wahrscheinlich als einbasische Bromosäuren $HAuBr_4$, $HGaBr_4$ und $HTlBr_4$ extrahiert werden, und auch beim In und Fe^{III} wird man die entsprechenden Verbindungen $HInBr_4$ und $HFeBr_4$ im Äther annehmen dürfen, obwohl hier möglicherweise noch höhere Komplexe mit übergehen. Hg^{II} wird aus neutraler Lösung selbstverständlich als $HgBr_2$, bei der Verteilung aus saurer Lösung dagegen wahrscheinlich teilweise als komplexe Säure extrahiert. Mo^{VI} scheint im Äther im wesentlichen als $MoO_3 \cdot 2\,HBr$ vorzuliegen, was in Analogie zu der Extraktion von $MoO_3 \cdot 2\,HCl$ (Byé[16]) aus salzsaurer Lösung auch erwartet werden kann. Bei As^{III} und Sb^{III} lassen die Analysen der Ätherschichten keine eindeutigen Schlüsse auf die extrahierten Verbindungen zu.

Zusammenfassung.

Aus wäßriger HBr-Lösung lassen sich Au^{III}, Ga, In, Tl^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV} und Fe^{III}, aus neutraler Lösung auch Hg^{II}, gut mit Äther extrahieren: As^{III}, Sb^{III}, Se^{IV} und Mo^{VI} gehen weniger gut. Cu^{II} und Zn nur zu einigen Prozenten in das organische Lösungsmittel. Von allen anderen Elementen mit Ausnahme von Tl^{I}, Ir und Re^{VII} und vielleicht auch von Cu^{I} dürften nur sehr geringe Mengen extrahiert werden. Bei mehreren der untersuchten Elemente konnte die Formel der extrahierten Verbindungen mit einiger Wahrscheinlichkeit ermittelt werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Mitteln und Herrn Professor Dr. W. Fischer für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Literatur.

[1] 7. Mitteilung: R. Bock u. K.-H. Meyer: Chemie-Ing.-Techn. (im Druck). — [2] Wada, I., u. R. Ishii: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **24**, 135 (1934); vgl. diese Z. **102**, 444 (1935). — [3] Wada, I., u. R. Ishii: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **31**, 55 (1937). — [4] Wada, I., u. R. Ishii: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **34**, 787 (1938). — [5] McBryde, W. A. E., and J. H. Yoe: Analyt. Chemistry **20**, 1094 (1948). — [6] Irving, H. M., and F. J. C. Rossotti: Analyst **77**, 801 (1952). — [7] Sherrill, M. S.: Z. physik. Chem. **43**, 705 (1903). — [8] Bode, H.: Diss. Hannover 1949. — [9] Wöhler, L., u. A. Spengel: Z. Chem. Ind. Kolloide **7**, 243 (1910). — [10] Pfeiffer, P.: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2466 (1905); Z. anorg. allg. Chem. **87**, 235 (1914). — [11] Rowley, H. H., and W. R. Reed: Proc. Oklahoma

Acad. Sci. **31**, 129 (1950); d. Chem. Abstr. **1952**, 5946. — [12] Miller, C. C.: J. chem. Soc. **1941**, 72. — [12a] Bretschneider, G.: Diplomarbeit Hannover (1949). — [13] Vanossi, R.: Anales Asoc. quím. argent. **38**, 363 (1950). — [13a] Hudgens, J. E. jr., und L. C. Nelson: Analyt. Chemistry **24**, 1472 (1952). — [14] Bock, R.: DBP-Anmeldung B 21734 IV b 12i, (1952). — [15] Vgl. Fischer, W., u. R. Bock: Z. anorg. allg. Chem. **249**, 146 (1942); vgl. diese Z. **133**, 113 (1951). — [16] Byé, J.: C. R. Acad. France **203**, 321 (1936).

Priv.-Doz. Dr. R. Bock, Hannover, Callinstr. 46.

Aus dem Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie Frankfurt am Main
(Leiter: Prof. Dr. Dr. W. Diemair).

Der Einfluß der UV-Bestrahlung auf die Citronensäure der Milch.

Von
W. Diemair und G. Schwindling-Manderscheid.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 22. Dezember 1952.)

Über die antirachitische Wirkung von Citronensäure bei der menschlichen Spontanrachitis und bei der Tierrachitis berichten E. Heinz, E. Müller, E. Rominger[1] an Hand umfangreicher chemisch-physiologischer Forschungsergebnisse. In der Zwischenzeit sind auch weitere Untersuchungen von W. Hennig, N. Schmahl u. W. Theobald[2] erschienen, die zum Rachitisproblem Stellung nahmen, eine komplexe Bindung zwischen Ca und Citronensäure nachwiesen und die Zusammensetzung solcher Komplexe aufklärten. Damit hat die Beweisführung für den Zusammenhang zwischen Knochenwachstum und Citronensäurestoffwechsel eine weitere experimentelle Stütze gefunden. Die Frage, ob die Citronensäure während der üblichen Bestrahlung der Milch im Rahmen der molkereitechnischen Bearbeitung eine Veränderung erfährt, hat erhöhte Bedeutung gewonnen, weil da und dort die Möglichkeit einer Schädigung, Inaktivierung und Denaturierung von wichtigen Milchbestandteilen zwar erwogen wurde, aber experimentell nicht bewiesen werden konnte. Die vorliegende Arbeit soll zur Klärung der offenen Frage beitragen.

Experimenteller Teil.

Zunächst wurde in Modellversuchen die Citronensäure nach K. Täufel u. F. Mayr[3] bestimmt und der Gehalt auf denjenigen der Milch eingestellt.

Dabei wurden 10 ml Citronensäurelösung (30,2 mg Citronensäure 90 ml dest. Wasser + 6 ml Pufferlösung) mit Siedesteinchen in einen

Destillierkolben gebracht. Die Vorlage war beschickt mit 15 ml 2 n KOH-Lösung. Mit Hilfe eines Tropftrichters wurde 0,05%ige $KMnO_4$-Lösung so lange in die Citronensäurelösung eingetragen, bis die $KMnO_4$-Farbe mindestens 5 min bestehen blieb. Dann wurde die Destillation noch weitere 20 min fortgesetzt, die im Kühler verbliebenen Anteile wurden in die Vorlage gespült, und durch tropfenweise Zugabe von 10 ml 0,1 n Jodlösung wurde das Aceton in Jodoform umgesetzt. Nachdem der Kolbeninhalt unter häufigem Umschwenken 30 min lang stehen geblieben war, wurde mit 10 ml 25%iger Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Werte sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Citronensäure ($1.H_2O$) mg	
vorgelegt	gefunden
30,20	26,88
30,20	26,85
30,20	26,88
30,20	26,81
30,20	26,92
30,20	26,88

Bei den in Tab. 2 aufgeführten Werten waren an Stelle von 15 ml 2 n KOH-Lösung 20 ml verwendet worden und 20 ml 0.1 n Jodlösung. Man erkennt, daß die Ergebnisse im Durchschnitt um 11,14% unterhalb der theoretischen (vorgelegten) Menge liegen. Eine Nachprüfung dieser Befunde ergab, daß Mengen von 20—30 mg Citronensäure mindestens 4 Std nach der Zugabe der Jodlösung stehen bleiben müssen und daß nach der Oxydation die Destillationszeit auf 8—15 min beschränkt werden kann. Hält man diese Bedingungen nicht genau ein, dann treten erhebliche Fehlbeträge auf, wie die Tab. 3 erkennen läßt.

Tabelle 2. *Bestimmung der Citronensäure nach* Täufel u. Mayr.

Citronensäure ($1.H_2O$) mg		Fehlbetrag	Fehlbetrag
vorgelegt	gefunden	i. mg	mg%
30,20	27,55	2,65 (—)	8,77 (—)
15,10	14,35	0,75 (—)	4,97 (—)
30,10	26,50	3,60 (—)	11,96 (—)
30,57	25,97	4,60 (—)	15,05 (—)
30,57	27,97	2,60 (—)	8,50 (—)
30,57	25,13	5,44 (—)	17,80 (—)

Verwendet wurden: 10 ml Citronensäurelösung, 90 ml Wasser, 6 ml Pufferlösung, 50 ml 0,05%ige $KMnO_4$-Lösung, 20 ml 0,01 n Jodlösung. Die Tabelle zeigt, daß es zweckmäßig ist, nicht 30 min lang, sondern nur 10 min lang zu destillieren. Des weiteren vermindert sich der Verlust an Citronensäure, wenn die Lösung nach der Zugabe der Jodlösung mindestens 1 Std lang stehen gelassen wird. In keinem Fall war bei der

nur 8 min dauernden Destillation Citronensäure in der Destillationsflüssigkeit nachweisbar, was durch 15 min langes Erhitzen des Rückstandes bewiesen werden konnte. Bei geringen Mengen Citronensäure (20—30 mg) kommen die Ergebnisse der Theorie am nächsten, wenn

Tabelle 3. *Bestimmung der Citronensäure nach* Täufel *u.* Mayr.

Citronensäure ($1.H_2O$) mg		Verlust
berechnet	gefunden	mg%
30,24	25,73	14,91
30,24	25,90	14,31
29,98	24,92	16,88
27,20	24,15	11,21*
30,24	26,95	10,88*
27,20	24,50	10,00*
27,20	24,50	10,00*
30,24	28,35	6,25**
30,05	28,24	6,02**
30,05	28,28	5,89**

* Diese Proben wurden 10 min lang destilliert und 1 Std lang nach der Jodzugabe stehen gelassen.

** Diese Proben wurden 10 min lang destilliert und 4 Std lang nach der Jodzugabe stehen gelassen.

10 min lang destilliert und 4 Std nach der Jodzugabe das überschüssige Jod zurücktitriert wird. — Die erheblichen Abweichungen von den vorgelegten Mengen und die niemals erreichbare Übereinstimmung mit den theoretischen Werten veranlaßte, an Stelle der obigen Methode diejenige von R. Coppens[1] auf ihre Eignung für unsere Zwecke zu überprüfen.

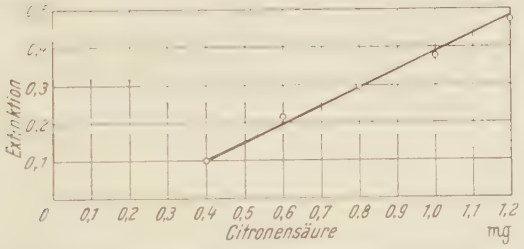

Abb. 1. Eichkurve zur Bestimmung der Citronensäure.

Diese etwas umständliche und zeitraubende Methode, welche je nach den Versuchsbedingungen zu guten, aber auch zu schlecht reproduzierbaren Werten führen kann, mußte für unsere Versuche abgeändert werden. Dies erfolgte in der Weise, daß das gebildete Pentabromaceton in Petroläther gelöst und diese Lösung mit einer Na_2S-Glycerinlösung ausgeschüttelt wurde. Dabei ist zu bemerken, daß das Pentabromaceton in

kaltem Petroläther schwer löslich ist, weshalb die Lösung bei dem Ausschütteln auf Zimmertemperatur erwärmt werden muß. Bei größeren Mengen von Pentabromaceton ist die vollständige Auflösung etwas schwierig, weshalb man zweckmäßigerweise das Wasser aus dem Scheidetrichter in das Kölbchen fließen läßt, in welchem sich der noch ungelöste Rückstand befindet. Dann löst sich das ganze Pentabromaceton klar auf. Mit dieser abgeänderten Methode lassen sich gut reproduzierbare Werte erhalten, allerdings ist die Methode umständlich und daher für Reihenuntersuchungen weniger geeignet. Als Filter zeigte S 47 die geringste Durchlässigkeit.

Tabelle 4. *Bestimmung der Citronensäure nach der Pentabromacetonmethode.*

Citronensäure ($1.H_2O$) mg		Trocknung des Niederschlags
berechnet	gefunden	
29,98	28,55	über Schwefelsäure
29,98	28,57	„ „
12,00	9,19	4 Std über $CaCl_2$
12,00	6,68	12 „ „ „
12,00	6,49	12 „ „ „
12,00	7,33	10 „ „ „

Da das Verfahren von R. Coppens für Reihenversuche zu umständlich war, wurde für die folgenden Untersuchungen die Täufel-Mayrsche Methode angewandt und dabei wurden die in der Tab. 3 gemachten Erfahrungen hinsichtlich der Destillationsdauer berücksichtigt.

Bestimmung der Citronensäure in Milch. Die Frage, ob die Citronensäure bei der UV-Bestrahlung der Milch verändert wird, veranlaßte zunächst zur Feststellung des Citronensäuregehaltes der unbestrahlten

Tabelle 5. *Bestimmung von Citronensäure in unbestrahlter und bestrahlter Vollmilch.*

Art der Vollmilch	Citronensäure ($1.H_2O$) g/l	
	direkt bestimmt	nach 10 Tagen bestimmt
unbestrahlt	1,53	1,42
1mal bestrahlt	1,65	1,75
2mal bestrahlt	1,68	1,64
3mal bestrahlt	1,71	1,43
Magermilch		
3mal bestrahlt	2,84	2,45

Milch. 100 ml Milch wurden mit einer Lösung von 2,0 g Trichloressigsäure in 100 ml Wasser bei 40° C versetzt und nach kräftigem Schütteln filtriert. Das Filtrat wird auf 500 ml aufgefüllt und mit einigen Kristallen Thymol (Bakterienschutz) versetzt. Bei sämtlichen Versuchen wurden jeweils 10 ml des Serums verwendet. Aus den Ergebnissen in der Tab. 5

ist zu entnehmen, daß der Citronensäuregehalt der Milch auch bei längerer Aufbewahrung im Kühlschrank deutlich abnimmt; dasselbe ist der Fall, wenn die Milch bestrahlt wird, wie die Tab. 6 zeigt. Es ist zu ersehen, daß die Citronensäure einen Abbau erleidet, wenn die

Tabelle 6. *Abnahme des Citronensäuregehaltes von bestrahlter Vollmilch nach längerer Aufbewahrung.*

Bestimmung	mg Citronensäure in 10 ml des Serums der Vollmilch Vollmilch			
	1 mal bestrahlt	2 mal bestrahlt	5 mal bestrahlt	6 mal bestrahlt
direkt bestimmt	27,82	26,95	24,67	24,50
nach 7 Tag. bestimmt	23,62	24,50	23,97	—
nach 17 Tag. bestimmt	23,10	23,97	22,92	21,15

Milch nach der Bestrahlung stehen bleibt. Die Frage aber, ob die Citronensäure bereits durch die Bestrahlung beeinflußt wird, muß erst experimentell beantwortet werden. Zu diesem Zwecke mußten Modellversuche mit definierten Citronensäurelösungen durchgeführt werden, deren Gehalt demjenigen der Milch entsprach.

Tabelle 7. *Citronensäuregehalt von bestrahlter* (STEINHEIL) *Milch.*

Citronensäure ($1.H_2O$) mg/10 ml					
1 mal bestrahlt	2 mal bestrahlt	3 mal bestrahlt	4 mal bestrahlt	5 mal bestrahlt	6 mal bestrahlt
27,82	26,59	27,47	25,52	24,67	24,50
	23,62	—	23,97	32,97	25,97
23,62	24,50	22,93	-	—	—
23,10	23,97	24,85	28,35	22,92	21,53

Die Ergebnisse, die in Tab. 7 zusammengefaßt sind, lassen keinen deutlichen Bestrahlungseffekt erkennen, weshalb die folgenden Versuche mit dem UVM-Gerät der Qarzlampengesellschaft (Hanau) durchgeführt wurden. Mit diesem Gerät ist eine intensive Bestrahlung möglich. Dies geht aus der Tab. 8 hervor, welche erkennen läßt, daß die Citronensäure im Mittel einen Verlust von 5,11% erleidet. Bei der Bestrahlung

Tabelle 8. *Abnahme des Citronensäuregehaltes durch UV-Bestrahlung (UVM).*

Citronensäure ($1.H_2O$) mg/10 ml		Verlust durch Bestrahlung	
unbestrahlt	1 mal bestrahlt	mg	%
27,05	25,20	1,85	6,84
27,05	26,25	0,80	2,95
27,05	25,02	2,03	7,50
27,05	29,90	1,15	4,25
27,05	25,20	1,85	6,84
27,23	26,25	0,98	3,59
27,23	26,25	0,98	3,59
27,23	26,25	0,98	3,59

in den technischen Bestrahlungseinrichtungen (Steinheil-Vitaminator) bleibt die Citronensäure in der Milch nahezu unverändert bzw. die Einflußnahme ist so geringfügig, daß sie im Bereich der Fehlergrenze liegt.

Tabelle 9. *Citronensäurebestimmung in UVM-bestrahlter Magermilch, Vollmilch und bestrahltem Rahm.*

Probe	Bestrahlungsgerät	Citronensäure ($1.H_2O$) g/l
Magermilch	UVM	1,40
„	„	1,40
„	„	1,38
„	„	0,93
„	„	0,93
„	„	0,63
„	Steinheil	1,61
„	„	1,59
„	„	1,82
„	„	1,53
„	„	1,53
„	„	1,85
„	„	2,03
„	„	1,22
„	„	1,54
„	unbestrahlt	1,78
Magermilch bestrahlt	UVM	1,08
„ „	—	1,43
Vollmilch	unbestrahlt	1,31
„	„	1,41
„	„	1,45
„	„	1,34
„	„	1,36
„	„	1,68
„	„	1,69
„	„	1,36
„	Steinheil	1,66
„	„	1,63
„	„	1,48
„	UVM	0,66
„	„	0,63
„	„	0,61
„	Vitaminator	1,36
„	3mal bestrahlt	
Vollmilch homogen.	unbestrahlt	1,50
Rahm von 1 l Milch	„	0,52
„	„	0,52
„	„	0,23
„	„	0,23
Rahm von 1 l Milch bestrahlt	UVM	0,05
„	„	0,08
„	„	0,11

Die Bestimmung der Citronensäure in der UVM-bestrahlten Milch. Vor der Bestrahlung wurde 1 l Milch entfettet und davon wurden 100 ml mit Trichloressigsäure gefällt und vom Serum 10 ml zur Bestimmung angesetzt; dazu wurden 90 ml Wasser und 6 ml Pufferlösung gegeben. Die Vorlage wurde mit 20 ml KOH-Lösung beschickt, und zur Oxydation wurden 30 ml 1%ige $KMnO_4$-Lösung verwendet. Die Destillationsdauer war 10 min. Bei sämtlichen Versuchen wurde ein Blindversuch angesetzt. War die Citronensäuremenge sehr gering, so fiel unmittelbar nach der Zugabe der 20 ml Jodlösung kein Jodoform aus. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in der Tab. 9 zusammengefaßt.

Zusammenfassung.

Zur Klärung der Frage, ob die Citronensäure der Milch durch UV-Bestrahlung zerstört wird, wurden Bestrahlungsversuche mit wäßriger Citronensäurelösung in der Steinheilschen Apparatur durchgeführt. Hierbei fand eine Citronensäurelösung Anwendung, welche 2,0 g Citronensäure im Liter enthält. Überprüft wurden verschiedene Bestimmungsmethoden, von denen diejenige von Coppens besondere Beachtung verdient. Sie beruht auf der Fällung der Citronensäure als Pentabromaceton. Während die gravimetrische Methode schlecht reproduzierbare Werte liefert, ist dieses Arbeitsverfahren gut brauchbar, wenn das Pentabromaceton in Petroläther gelöst, mit Glycerin-Na_2S ausgeschüttelt und stufenphotometrisch ausgewertet wird. Neben diesem recht umständlichen Verfahren ist dasjenige von K. Täufel u. F. Mayr zu erwähnen, wenn einige Abänderungen berücksichtigt werden. So darf die Versuchslösung mit $KMnO_4$ höchstens 10 min lang gekocht werden und es ist erforderlich, daß mindestens 4 Std lang nach der Jodzugabe die Umsetzung zu Jodoform abgewartet wird. Tut man dies nicht, dann fallen die Werte zu niedrig aus. Die vorgelegte Citronensäure wird mit einem Verlust von durchschnittlich 5—10% wiedergefunden, innerhalb einer Größenordnung von 30 mg. Während die Steinheilsche Bestrahlungseinrichtung infolge ihres Ausmaßes mit mindestens 10 l Citronensäurelösung beschickt werden muß, um eine einwandfreie Bestrahlung zu gewährleisten, war für die Versuche mit dem UVM-Gerät der Quarzlampengesellschaft (Hanau) nur 1 l Citronensäurelösung notwendig. In mehreren Versuchen konnte gezeigt werden, daß der Verlust an Citronensäure durch die Bestrahlung durchschnittlich 5,1% beträgt.

Daraus folgt, daß die Citronensäure durch kräftige Bestrahlung mit UV derart verändert wird, daß sie durch Oxydation mit $KMnO_4$ zu Aceton nicht erfaßt werden kann. Die Veränderung, welche die Citronensäure in der Milch durch Bestrahlung mit der Steinheilschen Apparatur

in der üblichen Weise unter Berücksichtigung der Filmdicke, Durchlaufgeschwindigkeit, Temperatur usw. erfährt, ist so gering, daß die erhältlichen Zahlenwerte innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Literatur.

[1] Heinz, E., E. Müller u. E. Rominger: Z. Kinderheilkunde **65**, 101 (1947). — [2] Hennig, W., N. Schmahl u. W. Theobald: Biochem. Z. **321**, 401 (1951); vgl. W. Diemair u. G. Manderscheid-Schwindling: diese Z. **129**, 154, 254 (1949). — [3] Täufel, K., u. F. Mayr: diese Z. **93**, 1 (1933). — [4] Coppens, R.: Bull. Inst. agronom. Stat. Rech. Gembloux **17** (1948/49).

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlich-Str. 40.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Piperazinbestimmung.

VII. Mitteilung[1].

Von

Angelo Castiglioni und **Maria Nivoli.**

(Eingegangen am 6. Januar 1953.)

Bei Hinzufügung einer 10%igen wäßrigen Lösung von Chromsäure zu einer ebenfalls wäßrigen Lösung von Piperazin scheidet sich beim Abstehen ein kristallinischer orangegelber Niederschlag ab, der in 95%igem Alkohol ganz unlöslich und in Wasser nur schwer löslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der des Piperazindichromats $(C_4H_8N_2)Cr_2O_7$, wie sich dies aus den Resultaten der Analyse ergibt:

Für $(C_4H_8N_2)Cr_2O_7$:	berechnet:	N_2	9,33%	Cr_2O_3	50,65%
	gefunden:		9,21%		50,63%.

Analog dem Verhalten von Ammoniumdichromat[2] zersetzt sich das Piperazindichromat auch unter der Einwirkung von Hitze. Wenn man es im Ofen bis auf 100° C erhitzt, nimmt es eine bräunliche Färbung an und verliert an Gewicht. Die Bräunung und der Gewichtsverlust nehmen an Stärke zu, wenn man das Erhitzen bei 100° C weiter fortsetzt und mehr noch, wenn man auf höhere Temperaturen erhitzt. Bei etwa 160° C entzündet sich die Verbindung und brennt leicht ab unter Hinterlassung eines reichlichen Rückstandes von Chrom(III)-oxyd. Über die Einzelheiten dieser thermischen Zersetzung werden wir nächstens berichten.

Wenn man in Gegenwart eines Überschusses an Chromsäure arbeitet, erfolgt die Fällung des Piperazins quantitativ; die Reaktion kann alsdann zur Piperazinbestimmung nutzbar gemacht werden, wenn man folgendermaßen arbeitet:

Zu etwa 7—8 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von Chromsäure fügt man etwa 4 ml der das Piperazin enthaltenden wäßrigen Lösung hinzu und läßt 6–7 Std lang abstehen. Der sich abscheidende Niederschlag wird gesammelt und mit 95%igem Alkohol so lange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gelb ist. Man trocknet im Ofen bei 80° C, wägt und errechnet den Piperazingehalt mittels des Faktors 0,2802.

Wir geben nachstehend einige der erzielten Resultate:

Gegeben: 22,7, 23,3, 45,2, 47,7, 48,2 mg Piperazin;
Gefunden: 22,6, 23,1, 45,6, 48,1, 48,5 mg Piperazin.

Literatur.

[1] I. bis VI. Mitteilung: Diese Z. **117**, 25 (1939); **119**, 118 (1940); **121**, 347 (1941); **123**, 405 (1942); **133**, 193 (1951); **135**, 413 (1952). – [2] Vgl. Maus: Pogg. Ann. **9**, 127 (1827); Maumené: Bull. Soc. chim. France [3], **7**, 174 (1892); Ball: Trans. Chem. Soc. **95**, 87 (1909); Hinshelwood u. Bowen: Philos. Mag. **40**, 569 (1920); Proc. Roy. Soc. (London) **99 A**, 203 (1922).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, piazza Arbarello 8, Turin (Italien).

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Papierchromatographische Trennung des Piperazins vom Hexamethylentetramin.

Von

Angelo Castiglioni und **Maria Nivoli.**

(Eingegangen am 6. Januar 1953.)

In dieser Mitteilung wollen wir über die erzielten guten Resultate bei der papierchromatographischen Trennung des Piperazins vom Hexamethylentetramin berichten.

Wir benutzten als Lösungsmittel die Mischung von Wasser, Butylalkohol und Essigsäure (5:4:1) und außerdem die Mischung von Wasser und Butylalkohol (1:1). Mit diesen Lösungsmitteln erhält man Flecke mit deutlichen Umrissen. Bei einigen Versuchen gaben wir Cyankalium in das die stationäre Phase enthaltende Wännchen. In anderen Fällen benutzten wir an Stelle von Cyankalium Salzsäure und Essigsäure, ähnlich wie dies schon von Dent[1] angeraten worden war. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Aminosäuren wird bei Hinzufügung von Essigsäure verlangsamt. Zu allen Versuchen verwendeten wir Whatman-Papier Nr. 1 und gingen immer von wäßrigen Lösungen aus, die je ungefähr 10 μg der beiden Substanzen oder ihrer Mischung enthielten. Die Chromatogramme wurden nach den Angaben von G. Brante[2] mit Joddämpfen entwickelt, wobei an der Stelle des Piperazins ein rötlich-brauner Fleck, an der Stelle des Hexamethylentetramins ein gelbbrauner Fleck entsteht.

Die Trennung der beiden Substanzen war in jedem Falle sehr scharf. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Hexametylentetramins ist viel größer (ungefähr doppelt so groß) als die des Piperazins, wie sich dies aus den R_f-Werten der Tabelle ergibt. Diese R_f-Werte sind, wie wir feststellen konnten, gegen Temperaturänderungen außerordentlich empfindlich. Nur bei strenger Einhaltung der gleichen Temperatur während des ganzen Versuchs haben wir konstante R_f-Werte erhalten. Die in der Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf die Temperaturen von 5° und 18° C und sind bei Verwendung der Mischung: Wasser, Butylalkohol (1:1) als Lösungsmittel erhalten worden.

Temp.	Piperazin R_f	Hexamethylentetramin R_f
5° C	0,055	0,13
18° C	0,08	0,20

Diese Werte ändern sich nicht wesentlich, wenn man von der Mischung beider Substanzen ausgeht.

Literatur.

[1] Dent, C. E.: Biochem. J. **43**, 169 (1948); vgl. diese Z. **136**, 145 (1952). — [2] Brante, G.: Nature (London) **163**, 651 (1949); durch Chem. Abstr. **43**, 5336 (1949); vgl. diese Z. **135**, 62 (1952).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, piazza Arbarello 8, Turin (Italien).

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen. Apparate und Reagenzien.

Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich bei Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel nahmen W. A. Schroeder, Ph. E. Wilcox, K. N. Trueblood und A. O. Dekker[1] auf. Die Verfasser kombinierten bei *Untersuchung von Sprengstoffgemischen* die chromatographische Trennung mit der Bestimmung der Absorptionsspektren der isolierten Bestandteile und konnten hierdurch sowohl die Identifizierung als auch die quantitative Bestimmung der chromatographisch abgetrennten Stoffe wesentlich beschleunigen. Die 135 Verbindungen, deren Absorptionsspektren im Rahmen dieser Arbeit bestimmt werden mußten, gehören zu nachstehenden Gruppen: *Salpetersäureester, Nitramine,*

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1740 (1951). California Institute of Technology, Pasadena (Calif.).

Nitroalkylbenzole, Nitrophenole, Anilinderivate, Harnstoffderivate, Derivate der Carbaminsäure, des Diphenylamins, des Carbazols und des Triphenylamins. Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen wurden in äthylalkoholischer Lösung bei 1 cm Schichtdicke mit Hilfe des BECKMANschen Spektrophotometers mit Quarzoptik ermittelt. Die Untersuchung erstreckte sich bei farblosen Lösungen auf den Spektralbereich von 2000 bis 3500 AE, bei gefärbten Verbindungen bis über 540 mμ, der Abstand der einzelnen Meßpunkte betrug im Gebiet scharfer Maxima und Minima 10 AE, während bei flachem Kurvenverlauf in Abständen von 20 bis 50 AE gemessen wurde. Je nach der vorliegenden Aufgabe wurden technische oder Präzisionsmessungen durchgeführt. Die zu letzteren dienenden Lösungen enthielten 50–100 mg der sorgfältigst gereinigten und getrockneten Probe in 100 ml. Die Beeinflussung der Messungen durch Eigenabsorption des Lösungsmittels bzw. Lichtverlust an den Fenstern der Meßzellen wurde korrigiert. Die Meßwerte sind nicht in der üblichen Form als molare Extinktionskoeffizienten, sondern in der für praktische Zwecke bequemeren Form einer Verhältniszahl C/D, bei welcher D die optische Dichte und C die Konzentration der Probelösung in mg 100 ml bedeutet, wiedergegeben. Die Verhältniszahl C/D geht bei Division durch das Molekulargewicht $\times$ 100 in den molaren Extinktionskoeffizienten über.

Zur Charakterisierung der Substanzen wird das Verhältnis der optischen Dichte beim Absorptionsmaximum (D_{max}) zu der beim nächsten kurzwelligen Absorptionsminimum gemessenen optischen Dichte (D_{min}) benutzt. Diese Verhältniszahl hat sich nach Erfahrungen der Verfasser für analytische Zwecke vorzüglich bewährt. Die umfangreichen Tabellen der Arbeit enthalten die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und -minima, die konzentrationsunabhängigen Verhältniszahlen D_{max}/D_{min} sowie die für die Konzentrationsbestimmung erforderlichen C/D-Werte. Die Arbeit, welche bemerkenswerte Vorschläge und umfangreiches Kurvenmaterial bringt, ist ein wertvoller Beitrag zur analytischen Anwendung der Absorptionsspektroskopie. Darüber hinaus ist sie eine Fundgrube für denjenigen, der bisher nicht bekannte Absorptionsspektren der in der Arbeit behandelten Stoffgruppen sucht.

W. SCHUHKNECHT.

Ionenaustausch. *Zur Entsalzung* (Entfernung von Alkalicitrat der Pufferlösungen) *von Lösungen neutraler oder saurer Aminosäuren* benutzen A. DRÈZE und A. DE BOECK[1] den Anionenaustauscher Dowex 2 (OH^--Form) und bei *basischen Aminosäuren* den Kationenaustauscher Dowex 50 (H^+-Form). Die Aminosäurelösung (p_H 9–14) wird auf die Dowex 2-Säule gebracht (50 mm Höhe, 9 mm ⌀) und diese mit 5 ml Wasser gewaschen. Die Aminosäuren werden mit n Essigsäure eluiert. Als stärkere Säure bleibt die Citronensäure haften, sie wird mit n HCl eluiert. Das Eluat wird papierchromatographisch untersucht. Die Hexonbasen werden vom Dowex 50 durch 4 n Salzsäure eluiert. R. KLEMENT.

Für die Analyse mit Hilfe von Ionenaustauschern beschreibt G. BRUNISHOLZ[2] eine *Vorrichtung* mit einem Schwimmerventil, die eine dauernde Beaufsichtigung des Versuches unnötig macht, ohne daß dabei die Gefahr eines Leerlaufens der Austauscherschicht eintritt. Der Schwimmer befindet sich im Vorratsgefäß und schließt dessen unteren Auslauf ab, wenn die Flüssigkeit abgelaufen ist. Zeichnung im Original. Die Vorrichtung soll sich besser bewähren als solche mit Überlauf[3].

R. KLEMENT.

---

[1] Arch. int. Physiol. **60**, 201 (1952). Freie Univ. Brüssel.

[2] Helv. chim. Acta **35**, 1003 (1952). Univ. Lausanne.

[3] Ref. benutzt bei allen analytischen Arbeiten mit großem Vorteil derartige Säulen mit Zulauf- und Überlaufrohr [vgl. diese Z. **136**, 17 (1952)].

Zur Vervollständigung früherer Befunde[1] über die *Trennung von Aldehyden von Ketonen* machen G. Gabrielson und O. Samuelson[2] ausführlichere Angaben. Auf einer Säule (550 × 9,8 mm) mit dem Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 (0,12 . . . 0,30 mm, lufttrocken) in der Hydrogensulfit-Form werden Gemische von je einigen Hundert Milligrammen Aceton und Furfurol bzw. Aceton und Acetaldehyd bzw. Methyläthylketon und Acetaldehyd gebunden. Die Ketone werden mit 4 mal 100 ml Wasser von 75° C (die Säule ist von einem Mantel mit Wasser gleicher Temp. umgeben) eluiert. Um Verluste an den flüchtigen Ketonen zu vermeiden, wird das Auslaufrohr mit Eis gekühlt. Danach werden die Aldehyde durch 300 ml m NaCl-Lösung (2 ml/min) eluiert. Die NaCl-Lösung hat sich als wirksamer erwiesen als die früher[1] genannte Carbonat-Hydrogencarbonat-Pufferlösung, mit der nach hier vorgelegten Ergebnissen allerdings auch eine praktisch vollständige *chromatographische* Trennung der beiden Stoffklassen möglich ist. — Bei der *Bestimmung des Acetons in Sulfitablaugen und Sulfit-Sprit* ergibt sich, daß die nach einer modifizierten Messinger-Methode[3] erhaltenen Werte etwa 100mal zu hoch sind. *Arbeitsvorschrift.* 500 ml Sulfitablauge (oder Sulfit-Sprit) werden mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und destilliert. 300 ml werden abgetrieben. Das Destillat, das in einer eisgekühlten Vorlage gesammelt wird, läßt man durch die Amberlite-Schicht laufen. Nach dem Waschen mit 50 ml dest. Wasser wird das adsorbierte Aceton mittels 400 ml Wasser von 75° C eluiert (alle Operationen mit der Geschwindigkeit von 2 ml/min). Das Aceton wird colorimetrisch nach dem Salicylaldehyd-Verfahren bestimmt. Gefunden werden zwischen 0,00032 und 0,0009% Aceton. R. Klement.

Zur Bestimmung von Salzen natürlicher Alkaloide benutzen H. B. Rasmussen, D. Fuchs und Lise Lundberg[4] den Ionenaustausch mit Hilfe von Amberlite IRA 400. Die Säule wird mit 50%igem Äthanol oder Methanol nachgewaschen, in einigen Fällen mit 75%igen Alkoholen. Die freigemachte Base wird im Durchlauf titriert. 25 Alkaloide und andere Basen wurden mit Erfolg bestimmt (siehe Zusammenstellung im Original). Bei Physostigminsalicylat, Histamin, Carbacholin, Homatropin und Morphin wurden keine befriedigenden Resultate erzielt. Mit Amberlite IR 100 wurden schwache organische Säuren analysiert, wobei sich ein Zusatz von Äthanol bei in Wasser schwerlöslichen Säuren, wie *Propionsäure*, *Buttersäure* und *Benzoesäure*, als vorteilhaft erwies. Ein Nachteil aller dieser Verfahren ist, daß Neutralsalze, z. B. Natriumchlorid, stören. R. Klement.

Zur Lithiumbestimmung in Quellwässern geben E. Graf und H. Bertholdt[5] eine Methode an, bei der in sulfatfrei gemachter Lösung durch *Ionenaustausch* an einer Al_2O_3-Säule das Magnesium und der größte Teil des Calciums gegen Natrium ausgetauscht werden. Aus dem Eluat werden das Lithium und etwas Calcium mit Isoamylalkohol als Chloride extrahiert und die alkoholische Lösung zur Trockne eingedampft. Der Gehalt an LiCl ergibt sich als Differenz durch Titration des im Rückstand vorhandenen $CaCl_2$ mit $KMnO_4$. Mit dieser Methode kann Lithium neben maximal 15 mg/kg Magnesium und 220 mg/kg Calcium bestimmt werden, wenn es mit mindestens 20 mg/kg vorhanden ist. Die angegebenen Konzentrationen

[1] G. Gabrielson u. O. Samuelson: Svensk kem. Tidskr. **62**, 214 (1950); vgl. diese Z. **135**, 291 (1952).

[2] Svensk kem. Tidskr. **64**, 150 (1952). Chalmers Tekn. Högskola, Göteborg.

[3] L. F. Goodwin, J. Amer. chem. Soc. **42**, 39 1920); vgl. diese Z. **70**, 248 (1927).

[4] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 566 (1952). The Royal Danish School of Pharmacy, Kopenhagen. Vgl. auch A. Jindra u. J. Pohorsky, J. Pharmacy Pharmacol. **3**, 344 (1951); vgl. diese Z. **135**, 292 (1952).

[5] Z. Lebensmittel-Unters. Forsch. **94**, 412 (1952). Univ. Würzburg.

müssen ungefähr eingehalten werden, weil die lyotrope Reihe beim Kationenaustausch von der Elektrolytkonzentration abhängig ist. Der Magnesiumgehalt wird als Differenz aus der Gesamtmenge der extrahierten Chloride von Ca, Li und Mg und den Chloriden von Ca und Li bestimmt, weil bei der Fällung als $MgNH_4PO_4$ Lithium mitgerissen wird.

Arbeitsweise: Man bringt den Abdampfrückstand mit Salzsäure in Lösung, säuert an, bis Buttergelb (Dimethylaminoazobenzol) nach Rot umschlägt, fügt die berechnete Menge $BaCl_2$-Lösung zu und erhitzt zum Sieden. Die erkaltete Lösung wird auf 50 ml verdünnt und samt dem ausgefällten $BaSO_4$ auf eine Al_2O_3-Säule gebracht (Al_2O_3, stand. nach Brockmann, im Allihn-Rohr mit G 3-Frittenboden, 2 cm Durchmesser, 22 cm hoch, mit Wasser durchfeuchtet). Man regelt die Durchlaufgeschwindigkeit mit der Wasserstrahlpumpe auf 2 Tropfen pro Sekunde, wäscht mit 10 ml Wasser, 30 ml 3,33%iger NaCl-Lösung und wieder mit 10 ml Wasser. Das filtrierte Eluat wird fast zur Trockne eingedampft, mit 50 ml Isoamylalkohol (Kp 128 – 132 °C) versetzt, bis zur Dampftemperatur von 130 °C destilliert, auf 80 °C abgekühlt und durch ein Allihn-Rohr (G 3) in ein Wägegläschen filtriert. Der Rückstand im Kölbchen wird nochmals mit 15 ml Amylalkohol ausgekocht und mit dieser Lösung wird das Allihn-Rohr nachgespült. Man verdampft die alkoholische Lösung bei 160 °C zur Trockne, erhitzt den Rückstand noch 2 Std bei 250 °C, schließt das Wägegläschen und läßt im Exsiccator abkühlen. Nach Auflösung des gewogenen Rückstandes wird Calcium wie üblich als Oxalat gefällt und mit $KMnO_4$-Lösung titriert. Die Differenz aus Rückstandgewicht und gefundener Menge $CaCl_2$ ergibt die gesuchte Menge LiCl. K. Brodersen.

Die chromatographische Trennung des Lanthans von anderen seltenen Erden kann nach F. T. Fitch und D. S. Russell[1] wesentlich verbessert werden, indem man Hydrazinodiessigsäure an Stelle der bisher angewandten Citratlösungen als Elutionsmittel benutzt. Lanthan wird unter den unten angegebenen Bedingungen beim Waschen mit Hydrazinodiessigsäurelösung in der Harzaustauschersäule auch dann noch zurückgehalten, wenn die anderen Erden bereits entfernt sind. Zur Bestimmung löst man Lanthan schließlich mit einem stärkeren Elutionsmittel (Nitrilotriessigsäure) aus der Säule und fällt es als Oxalat.

Reagenzien: Hydrazinodiessigsäure wird aus $N_2H_4 \cdot 2\,HCl$ nach der Methode von J. R. Bailey und W. T. Read[2] hergestellt. — *Leerwaschlösung* (zum schnellen und vollständigen Entfernen der seltenen Erden aus dem Austauscher) ist eine wäßrige Lösung, 1%ig an Nitrilotriessigsäure und 2%ig an NH_4Cl, p_H 7,5 – 8. *Destilliertes Wasser* zum Herstellen der Lösungen ist mittels Kationenaustauscher (Ammoniumform) von Metallspuren zu reinigen.

Oxalatfällung: Man bringt 100 ml der Lösung der seltenen Erden mit Hilfe von Methylrot auf p_H 4,5, fällt siedend heiß mit 4 ml 10%iger Oxalsäurelösung, beläßt 2½ Std auf dem siedenden Wasserbad, kühlt dann schnell unter Rühren auf 0 °C, filtriert, wäscht den Niederschlag mit 2%iger Ammoniumnitratlösung, glüht bei 800 °C und wägt als R_2O_3. Geringe in Lösung gebliebene Reste der seltenen Erden sind zu erfassen, indem man das Filtrat zur Trockne verdampft, zur Zerstörung der organischen Substanz mehrmals mit Salpetersäure behandelt und die Oxalatfällung wiederholt. Hydrazinodiessigsäure oder Nitrilotriessigsäure beeinträchtigen die Oxalatfällung nicht. — *Chromatographische Trennung:* Der Harzaustauscher Amberlite IR 120 (Korngröße 48 – 60 Maschen) wird mit Wasser in ein Rohr von 0,6 cm Durchmesser und 75 cm Länge eingefüllt und durch wiederholte Behandlung mit je 100 ml Salzsäure (1:3) und darauf folgende Behandlung

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1469 (1951). National Res. Lab., Ottawa, Canada.

[2] J. Amer. chem. Soc. **36**, 1747 (1914).

mit 100 ml 15%iger Ammoniumchloridlösung in die Ammoniumform übergeführt. Diese wäscht man mit 75 ml Leerwaschlösung und schließlich mit Wasser. Die zu untersuchende, auf chemischem Weg von Cer befreite Lösung läßt man langsam durch die Säule fließen und eluiert dann mit einer wäßrigen Lösung von 0,5% Hydrazinodiessigsäure und 1,5% Ammoniumacetat von p_H 5,5. Die Durchflußgeschwindigkeit kann 40—50 ml/Std betragen. Für 100—300 mg Probemenge sind 300—500 ml Elutionslösung erforderlich. Man prüft in weiteren 50 ml auf Vollständigkeit der Elution. Lanthan wird hierauf mit 150 ml Leerwaschlösung eluiert, mit 150 ml Salzsäure (1 : 3) prüft man auf Vollständigkeit dieser Elution. Die Säule wird schließlich durch Behandeln mit Salzsäure und Ammoniumchlorid-Lösung regeneriert. — Ein Apparat, der automatisch 25 ml-Anteile der Elutionsflüssigkeiten sammelt und der zur bequemen Aufnahme der Elutionskurven dienen kann, wird beschrieben. W. Dewald.

Ein neues Modell einer Thermowaage wird von F. Burriel-Marti und C. Barci-Goyanes[1] beschrieben. An einem Waagebalken einer Halbmikrowaage von 0,02 mg Empfindlichkeit ist an einem feinen Platindraht (0,4 mm ⌀) das Tiegelchen aufgehängt, das in einem elektrischen Ofen innerhalb einer Stunde auf 1200° C erhitzt werden kann. Um Wärmestrahlung zur Waage zu verhindern, ist die Waagkonsole mit Wasser gekühlt. E. Baertich.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Silberlot mit den Bestandteilen Ag, Cu, Cd und Zn analysiert G. Norwitz[2] rein elektrolytisch, da dann nur der vierte Teil der sonst mit den üblichen Methoden benötigten Zeit erforderlich ist. Er verwendet dabei das von ihm[3] eingeführte Verfahren der Silberabscheidung in nitrit-salpetersaurem Medium.

Ausführung: Man löst 1 g Muster in einem 300 ml Elektrolysengefäß mit 20 ml Salpetersäure (1 : 1), verdünnt auf 180 ml und fügt 6 g Natriumnitrit hinzu. Dann elektolysiert man mit Platinnetzkathode und Platinspiralanode 1 Std bei 2 A pro dm^2. Ohne den Strom zu unterbrechen zieht man die Kathode unter Abspülen mit Wasser am Schluß heraus, taucht spülend in Wasser, darauf in Alkohol, trocknet 3 min bei 105° C, kühlt und wägt den Ag-Niederschlag. Für die folgende Cu-Bestimmung kocht man zur Zerstörung von Nitrit die Elektrolytlösung auf etwa 100 ml ein, fügt einen Tropfen 0,1 n Salzsäure hinzu, verdünnt auf 180 ml, elektrolysiert 1 Std bei 2 Amp./dm^2 und verfährt weiter wie oben. Für die anschließende Cd-Bestimmung dampft man die Lösung mit 5 ml Schwefelsäure bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln ein, füllt wieder auf 180 ml auf und gibt 5 g Natriumsulfat zu. Man elektrolysiert 1 Std bei 1 Amp./dm^2, verfährt zum Schluß wie bei den vorausgegangenen Operationen und wägt den Cd-Niederschlag. Zur Zinkbestimmung neutralisiert man den Elektrolyten mit 15%iger Natronlauge und gibt noch etwa 20 ml Natronlauge im Überschuß zu. Man elektrolysiert 1 Std bei 1 Amp./dm^2, wobei man die Platinkathode zuvor verkupfert. Ohne Stromunterbrechung zieht man sie am Schluß heraus, spült und taucht einige Male in mehrfach erneuertes Wasser, schließlich in Alkohol, worauf man sie wie oben trocknet und den Zinkniederschlag wägt. Es ist wichtig für Cadmium und Zink immer frischen Alkohol zu benutzen, da alter mit Spuren von Salpetersäure eine stark lösende Wirkung ausübt. H. Zellner.

[1] An. Real Soc. españ. Fisic. Quim. Ser. B, 47, 73 (1951). Univ. Madrid.
[2] Metallurgia (Manchr.) 44, 276 (1951). Labor. G. Norwitz, Philadelphia, Pa.
[3] Anal. Chim. Acta 5, 106 (1951); vgl. diese Z. 134, 206 (1951/52).

Quecksilber. *Zum Nachweis von Quecksilberdämpfen* entwickelten F. Stitt und Y. Tomimatsu[1] ein Selen-Reagenspapier, das dem bisher für diesen Zweck verwendeten Selensulfid-Reagenspapier[2] in verschiedener Hinsicht überlegen ist. Das Reagenspapier wird hergestellt, indem man mit Kaliumselenocyanidlösung getränktes Filtrierpapier HCl-Dämpfen aussetzt. Der Selenocyanidkomplex zerfällt unter Bildung von HCN (das entweicht), KCl und rotem Selen. Dieses schlägt sich in fein verteilter Form auf dem Papier nieder. Quecksilberdampf färbt das Papier schwarz. Die Selenocyankaliumlösung erhält man durch kräftiges Schütteln von KCN-Lösung mit überschüssigem reinem Selenpulver. Die Reaktion ist quantitativ. Die Konzentration der KCN-Lösung (und der daraus erhaltenen KSeCN-Lösung) hängt von der Menge Quecksilber ab, die man damit bestimmen will[3]. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei etwa 0,002 m KSeCN-Lösung. Als Filtrierpapier verwenden die Verfasser Whatman Nr. 1 oder Schleicher-Schüll Nr. 610 (amerikanisch). Man taucht die Papiere 2 min lang in die KSeCN-Lösung, läßt 15 min in einem geschlossenen Raum abtropfen und bringt dann für 15—30 sec in HCl-Atmosphäre. Diese wird erzeugt, indem man trockenes HCl-Gas aus einer Stahlflasche durch eine mit rauchender Salzsäure beschickte Waschflasche leitet. Die HCl-Atmosphäre muß bei Einhängen des Reagenspapieres schon vorhanden sein. Zu lange Einwirkung von HCl vermindert die Brauchbarkeit des Papiers. Die Papiere werden schließlich an der Luft getrocknet und in Streifen geschnitten. Sie sind im Dunkeln mindestens 1 Jahr unverändert haltbar. - Das Selenpapier ist wenig empfindlich gegen Temperaturänderungen oberhalb 65° C, sehr gleichmäßig in der Herstellung, gut reproduzierbar. Es gibt bei der Reaktion mit Quecksilberdämpfen lineare Eichkurven[3]. A. Kurtenacker.

Zum Nachweis von Quecksilber(I) kann nach M. Kuraš und E. Ružička[4] das *Amidoxim der α-Oxyisobuttersäure* dienen, das die Autoren aus Acetoncyanhydrin mittels Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Natriumäthylat herstellten und auf seine analytische Brauchbarkeit prüften.

Als Reagens benutzt man eine 2%ige Lösung des Amidoxims in 50 Vol%igem Äthanol. Auf Schleicher & Schüll-Papier Nr. 589 bringt man 1 Tropfen $Hg(NO_3)_2$-Lösung und dazu 1 Tropfen Reagens. Nach Bedampfen mit NH_3 entsteht ein schwarzgrauer Fleck. Empfindlichkeit: 0,2 [B] ^{0,01}. Cl^--Ionen stören. Zum Nachweis im Reagensglas versetzt man 1 ml Hg(I)-Lösung mit 3 Tropfen Reagens. Es entsteht eine weiße Trübung. Mit 1 Tropfen 10%iger Ammoniaklösung bildet sich ein brauner Niederschlag. Empfindlichkeit: 10 [D] ^{1}. Cl^--Ionen stören. Cu^{2+}- und Co^{2+}-Ionen stören nur, wenn sie in 15fachem Überschuß zugegen sind.

H. Freytag.

Der Nachweis von Quecksilber(II) mit Kupfer(I)-jodid als rotes Cu_2HgJ_4 wurde von E. van Dalen und B. van't Riet[5] eingehend geprüft. Es ergab sich, daß die auch zur colorimetrischen Bestimmung von Hg-Spuren[6] vorgeschlagene Reaktion unter bestimmten Voraussetzungen für Hg^{++} spezifisch und noch empfindlicher

---

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1098 (1951). Western Regional Res. Labor., Albany, Calif.

[2] A. O. Beckman, J. D. McCullough und R. A. Crane, Analyt. Chemistry **20**, 674 (1948); vgl. diese Z. **131**, 309 (1950).

[3] Vgl. F. Stitt, A. H. Tjensvold und Y. Tomimatsu, Analyt. Chemistry **23**, 1138 (1951).

[4] Chem. Listy **45**, 37 (1951) [Tschechisch]. Palacký-Univ. Olmütz.

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 101 (1952). Freie Univ. Amsterdam.

[6] F. D. Snell, Cornelia T. Snell, Colorimetric methods of analysis II, 76; New York 1949.

ist, als man bisher annahm. Die von P. Artmann[1] festgestellte gleichartige Reaktion von Bi^{3+} unterbleibt in Abwesenheit von freien Jod-Ionen, wenn also das Reagens mit einem Überschuß von Cu⁺⁺ angesetzt wird. Die störende Luftoxydation von Cu_2J_2 zu einer gefärbten Verbindung kann leicht durch Zusatz einer geringen Menge Bisulfit verhindert werden. Andere Störungen werden wie folgt ausgeschaltet: Hg^I, Ag fällt man mit Salzsäure, Pd^{II} mit Dimethylglyoxim; Au^{III}, Pt^{IV}, Se^{IV}, V^V, Ce^{IV} usw. werden mit $NaHSO_3$ reduziert; maskieren lassen sich Nb^V, Ta^V mit Fluorid, Fe^{III} mit 20%iger Phorphorsäure. — *Ausführung.* Auf *Tüpfelpapier* (S.&S. Nr. 598) bringt man aufeinander folgend je einen Tropfen 5%iger KJ-Lösung, 20%iger $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$-Lösung, 5%iger $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösung in n Salzsäure und der zu untersuchenden n salzsauren oder n salpetersauren Lösung. Es entsteht ein roter, bei sehr kleiner Hg^{II}-Konzentration ein orangefarbener Fleck. Empfindlichkeit: 1:10^7 (0,003 μg in 0,03 ml). In Anwesenheit von Jodid, As^{III}, Sb^{III}, Sb^V, Al, Tl^I, U^{VI}, V^{IV}, sowie nach Ausführung der oben angeführten Fällungen und Maskierungen ist die Empfindlichkeit 10mal kleiner. Auf der *Tüpfelplatte* ergibt sich die noch geringere, für viele Zwecke aber ausreichende Empfindlichkeit von 0,1 μg in 0,05 ml (1:500000). Man verwendet auf der Tüpfelplatte eine neutrale 10%ige $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösung und fügt erst dann 1 Tropfen n Salzsäure zum Lösungsgemisch. Ähnlich verfährt man im *Mikrozentrifugierröhrchen.* Während auf der Tüpfelplatte stark gefärbte Ionen stören, sind sie im Zentrifugierröhrchen ohne Einfluß. — Die Reaktion eignet sich auch zu einem sehr empfindlichen *papierchromatographischen Hg^{++}-Nachweis.* A. Herrmann.

Ein gewichtsanalytisches Bestimmungsverfahren von Quecksilber mit Phenylborsäure, $C_6H_5 \cdot B(OH)_2$, als Fällungsreagens wird von Z. Holzbecher[2] beschrieben, nachdem der Verfasser in einer vorhergehenden Arbeit[3] festgestellt hatte, daß Quecksilber(II)-salze unter passenden Bedingungen mit Phenylborsäure selektiv reagieren. Mit überschüssiger Phenylborsäure entsteht in ammoniakalischer Lösung ein reiner mikrokristalliner Niederschlag von Diphenylquecksilber, $(C_6H_5)_2Hg$ (Umrechnungsfaktor auf Hg: 0,5654), in essigsaurer Lösung nur dann, wenn die Lösung kein Chlorid, Bromid oder Rhodanid enthält. In Anwesenheit dieser Anionen besteht der Niederschlag aus einem inhomogenen Gemisch von $(C_6H_5)_2Hg$ und Diphenylquecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid oder -rhodanid. In cyanidhaltigen Lösungen unterbleibt die Fällung des Quecksilbers, aus jodhaltigen Lösungen fällt auch in ammoniakalischem Medium Phenylquecksilber(II)-jodid. Quecksilber(I)-salze geben einen Niederschlag eines Gemenges von Diphenylquecksilber(II) und metallischem Quecksilber. Silber-, Gold- und Platinsalze oxydieren Phenylborsäure zu Phenol und werden selbst zu Metall reduziert, die Reaktion mit Ag-Salzen unterbleibt aber in ammoniakalischer Lösung. Kupfersalze wirken auch als Oxydationsmittel, sie gehen in Cu_2O über, das je nach den Bedingungen in verschiedenen Kristallformen ausfällt. Die Reaktion unterbleibt in Gegenwart von Tartrat oder Citrat. Andere Metallsalze geben mit Phenylborsäure keine sichtbare Reaktion. — Für die *quantitative Bestimmung* von Quecksilber eignet sich die Fällung aus acetatgepufferter oder ammoniakalischer Lösung. Da der Niederschlag in Wasser etwas löslich ist (100 ml Wasser lösen 0,27 mg $(C_6H_5)_2Hg$), muß an den Auswaagen eine entsprechende Korrektur angebracht werden. — *Bestimmung in Acetatlösung.* Zu 10—75 ml einer Lösung von 0,005—0,1 g Hg als Nitrat, Sulfat, Tartrat oder Citrat (Halogenide oder Pseudohalogenide dürfen nicht zugegen sein) fügt man 5—25 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von umkristallisierter Phenylborsäure (mindestens

[1] Diese Z. **60**, 81 (1921).

[2] Chem. Listy **46**, 20 (1952) [Tschechisch]. Techn. Hochschule Prag.

[3] Z. Holzbecher, Chem. Listy **46**, 17 (1952).

2,5 Mole Reagens je Gramm-Ion Hg^{++}) und 5—50 ml 10%iger Natriumacetatlösung. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag, der nach einiger Zeit mikrokristallin wird. Man läßt unter zeitweiligem Umrühren stehen, bis die Flüssigkeit über dem sich rasch absetzenden Niederschlag klar bleibt (4—6 Std). Hierauf filtriert man in einen Porzellanfiltertiegel ab, wäscht zunächst unter Dekantation, dann im Tiegel mit 100—150 ml gesättigter wäßriger Diphenylquecksilberlösung. Zum Schluß wird zweimal mit je 5 ml dest. Wasser gewaschen und dann im Vakuumexsiccator über frischem Silicagel oder im Trockenschrank bei 70° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. An den Resultaten bringt man die Korrektur für die Löslichkeit des Niederschlages an (0,15 mg 100 ml Reaktionsgemisch). Die Ergebnisse sind dann im Durchschnitt noch um 0,06—0,15 mg Hg zu niedrig. — *Bestimmung in ammoniakalischer Lösung.* Man versetzt 10—100 ml Lösung mit 0,003—0,3 g Hg^{++} als Nitrat, Sulfat, Chlorid, Tartrat oder Citrat mit 5—25 ml 10%iger Ammoniumnitratlösung und so viel 25%igem Ammoniak, daß sich der zunächst entstehende weiße Niederschlag von Quecksilberamidsalzen wieder löst. Zu der Lösung fügt man 10—120 ml Fällungsreagens (5 Mole Reagens je Gramm-Ion Hg) u. spätestens nach einigen Minuten fällt das Diphenylquecksilber aus. Man verfährt weiter wie oben beschrieben. Die Analysenergebnisse stimmen nach Anbringen der Korrektur für die Löslichkeit mit den theoretischen Werten überein. — Die Hg-Bestimmung wird durch die Gegenwart großer Mengen (2—4 g) Sulfat, Arsenit, Tartrat, Citrat, ferner durch kleinere Mengen Thiocyanat, Chlorid und durch etwa 0,1 g Kaliumbromid nicht beeinflußt. In ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Alkalicitrat oder -tartrat gelingt die Hg-Bestimmung neben Ag, Pb, Tl^{I}, Cu, Cd, Bi, As^{V}, Co, Ni, Zn, Fe^{III}, Al, U^{VI}, Ti^{IV}, Ca, Sr, Ba, Mg, Na, K, NH_4. Größere Mengen Silber können bei längerem Stehen zu Metall reduziert werden, Chrom(III) oder Zinn können in Form basischer Salze in den Hg-Niederschlag gelangen, auch Antimon wirkt störend. In Acetatlösung ist die Hg-Bestimmung neben Co, Ni, Zn, Mn und Erdalkalimetallen, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalicitrat auch neben Pb, Tl, Cu, Cd, Bi möglich. H. Freytag.

Eine Übersicht über die Methoden der Trennung der seltenen Erden gibt L. Hufferman[1]. Nach Anführen der verschiedenen Verfahren der fraktionierten Kristallisation und Fällung, der chromatographischen und anderen Methoden wendet er sich ausführlicher der Besprechung der von F. Trombe[2] angegebenen Arbeitsweise der fraktionierten Ausfällung der Hydroxyde zu. Um zu vermeiden, daß durch die Zugabe von verdünntem Ammoniakwasser das Volumen — und damit auch die Konzentration — der Lösung sich ändert, wird ein mit Ammoniak beladener Luftstrom in die Lösung der zu trennenden seltenen Erden eingeleitet. Der p_H-Wert dieser Lösung hängt nun ab von der Stärke des Ammoniakwassers, durch das der Luftstrom geleitet wird, und von der Geschwindigkeit des Luftstroms. Die Trennleistung dieses Verfahrens hängt ab von dem Unterschied der p_H-Werte, bei denen die einzelnen Hydroxyde fallen; die p_H-Werte wiederum sind abhängig von der Art der Metalle und der Konzentration, in der sie vorliegen. Aus den von F. Trombe ermittelten Diagrammen lassen sich die Konzentrationen entnehmen, bei denen eine optimale Trennung möglich ist. Danach soll z. B. eine Lanthan-Neodym-Trennung am besten bei niedrigen Konzentrationen (~ 0,1 molar), eine Dysprosium-Ytterbium-Trennung bei höheren Konzentrationen (~ 0,6 molar) vorgenommen werden. Das Verfahren soll besonders für die Trennung des Lanthans von anderen seltenen Erden geeignet sein. Aus einem Gemisch der seltenen Erden mit 50% Lanthan wurden z. B. nach diesem Verfahren folgende

[1] Chem. Weekbl. 48, 441 (1952). Univ. Amsterdam.
[2] C. R. Acad. Sci. 215, 23, 539 (1942).

Niederschlage erhalten: 1. Yttriumerden, Nd, Pr und wenig La; 2. Nd, Pr und 15% der ursprünglichen Menge La; 3. 40% der ursprünglichen Menge an La (mit 98% Reinheit), verunreinigt durch Nd und Pr; 4. 40% der ursprünglichen Menge an La mit (99,7% Reinheit) und geringen Spuren Nd. L. Acker.

Aluminium. *Für die Mikrobestimmung als Oxinat* empfiehlt M. C. Alvarez Querol[1] eine Modifikation des Verfahrens von A. A. Benedetti-Pichler[2] bzw. seiner Abänderung von F. Hecht und H. Krafft-Ebing[3], wodurch die Fehlerquellen dieser Methoden vermieden werden. — *Ausführung.* 15—20 mg Aluminium werden im Mikrobecher mit Emich-Filterstäbchen eingewogen (Becher und Stäbchen werden vorher bei 135—140° C getrocknet und mit einem gleich großen Becher und Stäbchen tariert), unter Erwärmen in 3 ml 10%iger Salzsäure gelöst und bei 60—65° C mit einem kleinen Überschuß (20—30 Tropfen) Oxinreagens (4 g Oxin, durch Erwärmen in 8 ml konz. Essigsäure gelöst und auf 100 ml mit Wasser verdünnt) versetzt. Man hält noch 2 min auf 60—65° C und fügt tropfenweise unter Rühren 50%ige Ammoniumacetatlösung genau nur solange zu, bis eine Trübung erscheint. Hierauf versetzt man mit 2 Tropfen Bromkresolpurpur-Indicator und neutralisiert mit Ammoniak tropfenweise unter Rühren bis Purpurfarbe auftritt (p_H 6.8). Die violette Farbe wird rasch verdeckt und die überstehende Flüssigkeit soll durch Reagensüberschuß gelb gefärbt sein. Man digeriert 10 min im Heizblock bei 70° C und läßt dann 30 min ohne Heizung stehen. Nach dem Abkühlen filtriert man unter schwachem Saugen durch das Filterstäbchen, indem man das Stäbchen immer nur 2—3 mm in die Flüssigkeit eintauchen läßt, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln. Der Niederschlag wird 5mal mit je 1 ml 70—80° C warmem Wasser gewaschen, danach reibt man Becher und Filterstäbchen mit einem Lederläppchen ab, trocknet bei 130—140° C und wägt. Beleganalysen mit einer Probe von 6% Aluminium zeigen bei der Methode eine mittlere Abweichung von ±0.5% vom Sollwert, während beim gleichen Al-Gehalt der Fehler der Benedetti-Pichler-Methode bei ±1% lag. Versuche, die Filtration mit Pregl-Filter durchzuführen, verliefen ungünstig, weil der Niederschlag das Filter leicht verstopft. H. Pohl.

Die Störungen der Aluminiumbestimmung mit Aurintricarbonsäure durch Anionen und die Beseitigung der Störungen behandelt F. Muntoni[4]. Nach seinen Angaben wird die Bestimmung von 1 mg Al^{3+} vollständig verhindert durch 18 mg Silicat-Ion, 4 mg SiF_6^{2-}, 2,5 mg F^-, 3 mg MnO_4^-, 7.5 mg Oxalat-Ion, 30 mg Tartrat-Ion, 6 mg Citrat-Ion, 19 mg Malat-Ion. Zur Beseitigung der Störungen wird empfohlen, Silicat durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure; Fluorsilicat, Fluorid, Tartrat, Citrat, Malat durch Abrauchen mit Schwefelsäure zu entfernen bzw. zu zerstören. Permanganat nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch tropfenweisen Zusatz von Oxalsäurelösung zu reduzieren. Oxalat umgekehrt nach Ansäuern durch tropfenweisen Zusatz von Permanganatlösung zu oxydieren. Die Reduktion von Permanganat kann auch mit Salzsäure erfolgen.

Titan. *Die Bestimmung von Titan neben Eisen* nach dem Verfahren von B. A. Shippy[5] untersuchten M. Bezděk und A. Okáč[6] insbesondere in bezug auf die Anwendbarkeit des Verfahrens für kleine Titanmengen. Das Verfahren beruht

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 121 (1952). Inst. Nac. de Enseñanza Media. Avila.

[2] Mikrochemie Pregl-Festschrift S. 6 (1929); vgl. diese Z. **88**. 132 (1932).

[3] Mikrochemie **15**, 45 (1934).

[4] Rec. Ist. super. Sanità **12**, 728 (1949). Ist. Superiore di Sanità, Roma.

[5] Analyt. Chemistry **21**, 698 (1949); vgl. diese Z. **131**, 144 (1950).

[6] Chem. Listy **45**, 5 (1951). [Tschechisch]. Univ. Brünn.

auf der Reduktion des Titans durch amalgamiertes Zink in einem Reduktor und Titration des entstandenes Titan(III)-salzes mit Permanganatlösung. Das Titrationsende kann visuell mit Methylenblau als Indicator oder potentiometrisch festgestellt werden. Im letzten Falle dient eine glänzende Platinelektrode als Indicatorelektrode. Die gesättigte Kalomolelektrode kann nur für größere Titanmengen als Bezugselektrode verwendet werden, bei kleinen Titanmengen verhindern die in die Elektrolytlösung diffundierenden Chlor-Ionen infolge Komplexbildung mit dem Titan eine konstante Potentialeinstellung. Durch Anwendung einer 2 n Hg_2SO_4-Bezugselektrode läßt sich diese Schwierigkeit beseitigen. — In allen Fällen gibt das Verfahren von SHIPPY nur bei 50 mg übersteigenden Titanmengen befriedigende Resultate. Für diese Bestimmungen kann es als Schnellverfahren empfohlen werden. Bei Titanbestimmungen in Bauxit und in Gußeisen ergaben sich nach SHIPPY und auf gewichtsanalytischem Wege übereinstimmende Werte. Für kleine Titanmengen (etwa 5 mg) ist das Verfahren von SHIPPY nicht zu brauchen, da Fehler von -15% bis -20% auftreten. Sie werden auf Maskierung des Titans durch Komplexbildung zurückgeführt, die bei kleinen Titanmengen eine verhältnismäßig größere Rolle spielt als bei großen. A. KURTENACKER.

Für die spektrophotometrische Bestimmung von Titanspuren mit Chromotropsäure ermittelten T. C. J. OVENSTON, C. A. PARKER und C. G. HATCHARD[1] die besten Bedingungen. Nach Abtrennung von anderen Elementen wird der intensiv gelbe Komplex bei p_H 6,2—6,3 und 420 mμ gemessen. Der Nachteil der Chromotropsäuremethode liegt in der Lichtempfindlichkeit der Reagenslösung, welche daher stets im Dunkeln aufbewahrt werden soll. Die Reinheit der Chromotropsäure wird überprüft durch Messung der Extinktion E einer Lösung von 3 mg in 100 ml 0,3 n Schwefelsäure bei 340 mμ (Minimum) und 348 mμ (Maximum). Das Verhältnis $(E_{34_0} - E_{340})\,C$ soll nicht kleiner sein als 0,130. (C ist die Konzentration in mg je 100 ml Lösung.) *Die Abtrennung des Titans von anderen Elementen* erfolgt durch Extraktion des Titankupferronkomplexes mit Chloroform: Nicht mehr als 80 ml der 2,5 n schwefel- oder salzsauren Lösung werden in einem 100 ml-Scheidetrichter unter Schütteln tropfenweise mit 1 ml einer frischbereiteten, 2%igen wäßrigen Lösung von Kupferron versetzt und anschließend nacheinander mit 5, 3, 3, 2, 2 ml Chloroform extrahiert (bei der 3. Extraktion fügt man 1 ml Kupferronlösung zu). Die Extrakte und Waschflüssigkeiten werden in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, der Trockenrückstand wird mit 1 g feinstgepulvertem Kaliumbisulfat 5 min geschmolzen. Der Schmelzkuchen wird in 10 ml n Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung abgekühlt und auf 20 ml verdünnt. Außer Titan gehen von den gewöhnlich vorkommenden Metallen nur Eisen, Vanadium, Zirkon und Molybdän in meßbaren Mengen in den Chloroformextrakt.

Titanbestimmung: 5 ml der oben erhaltenen Titanlösung pipettiert man in einen 10 ml-ERLENMEYER-Kolben, dampft zur Hälfte ein, neutralisiert zuerst mit 10 n, zum Schluß mit n Natronlauge gegen Methylorange, säuert mit 0,36 ml n Schwefelsäure an, zerstört Methylorange mit 0,1 ml $0{,}5\%$igem Bromwasser, beseitigt den Bromüberschuß mit 1 Tropfen 0,5 m Natriumsulfitlösung und überspült das Ganze mit wenig Wasser in ein 10 ml-Meßkölbchen. Das Endvolumen soll nicht über 5,5 ml betragen. Von diesem Punkt an werden alle Operationen in sehr mattem Licht ausgeführt. Man setzt 1,0 ml Chromotropsäurelösung (Natriumsalz) der angemessenen Konzentration zu ($0{,}05\%$ig für bis zu 0,5 μg/ml Ti bzw. $0{,}25\%$ig für bis zu 2,0 μg/ml Ti), läßt im Dunkeln 5 min stehen, bringt durch Zusatz von 3 ml 3 m Natriumacetatlösung auf p_H 6,2—6,3 und füllt mit Wasser auf 10 ml auf. Die

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 6, 7 (1952). Royal Naval Scient. Serv., British Admirality.

Entwicklung der Farbe erfolgt sofort, die spektrophotometrische Messung bei 420 mμ kann in Abwesenheit von Eisen innerhalb 5 min durchgeführt werden. In Anwesenheit von Eisen (bis zu 6 μg je ml) muß man eine Korrektur für die Farbe des Eisen-(III)-komplexes anbringen, dessen Absorptionsmaximum bei 650 mμ liegt. Man mißt also außer bei 420 mμ auch bei 650 mμ (der Titankomplex absorbiert hier nicht merklich); beide Ablesungen erfolgen nach 30minutiger Wartezeit im Dunkeln. Gleichzeitig wird bei diesen Wellenlängen die Blindlösung gemessen. Nach Abzug der Blindwerte von den entsprechenden Testwerten wird der bei 650 mμ erhaltene Wert mit 1,44 multipliziert (bei Anwendung 0,05%iger Reagenslösung) bzw. mit 1,20 (bei Anwendung 0,25%iger Reagenslösung). Das Produkt wird vom korrigierten Wert (420 mμ) subtrahiert und der Titangehalt aus einer Eichkurve abgelesen. Die zur Herstellung der zwei Eichkurven (0—5 μg Ti und 0—20 μg Ti) verwendete Standardlösung enthält 1 μg Ti je ml 0,002 n H_2SO_4. — Die Anwesenheit von Vanadium in Konzentrationen unter 0,5 μg je ml Endlösung kann vernachlässigt werden, bis zu 5 μg je ml ist die Steigerung der Extinktion bei 420 mμ proportional der Vanadiumkonzentration. Bis zu 50 μg Molybdän je ml stören nicht, während Zirkon (über 1 μg je ml) die volle Farbentwicklung verhindert. — *Titanbestimmung in Anwesenheit größerer Mengen Eisen und Vanadium:* Vorhandenes Eisen muß in dreiwertiger Form vorliegen, in Anwesenheit organischer Substanz schmelzt man am besten mit Kaliumbisulfat. Der Schmelzkuchen wird in 15 ml 8 n Salzsäure gelöst, in einen Scheidetrichter übergeführt, worauf man mit insgesamt 10 ml 8 n Salzsäure nachspült. Hierauf extrahiert man dreimal mit je 10 ml β, β'-Dichlordiäthyläther und anschließend einmal mit 5 ml Chloroform. Die wäßrige Schicht wird auf 80 ml verdünnt und die Titanextraktion mit Chloroform und Kupferron durchgeführt. Es folgen die Messungen bei 420 mμ und 650 mμ wie oben angegeben. Das Verfahren ist in Anwesenheit von bis zu 50 μg Fe und V anwendbar, Zirkon verbleibt beim Titan. H. Schmidt.

Zirkon. *Das spektrophotometrische Mikrobestimmungsverfahren*, das E. W. Kieffer und D. F. Boltz[1] entwickelten, beruht auf Fällung des Zirkons in saurer Lösung als Phosphat und photometrischer Bestimmung des Überschusses vom Fällungsmittel als Molybdändiphosphorsäure-Komplex[2]. Zur Messung wurde ein Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, und 1 cm Corex-Küvette benutzt. Benötigte Lösungen: Zirkon-Testlösung 0,05 und 0,10 mg Zr ml aus Zirkonylchlorid. Phosphatlösung: 0,5000 g KH_2PO_4 auf 1000 ml H_2O. Molybdatlösung: 25 g Natriummolybdat in Wasser lösen, filtrieren und auf 250 ml auffüllen. Etwa 40%ige Natronlauge, 2,8 n Salpetersäure [8,75 ml HNO_3 (1.4) auf 50 ml H_2O]. Die beiden letzten Lösungen müssen täglich frisch bereitet werden. *Arbeitsgang:* Man gibt steigende Mengen Zirkon-Testlösungen oder die zu untersuchende Lösung mit 1—100 μg Zr/ml in 50 ml Zentrifugengläser, setzt 5 ml konzentrierte Salpetersäure zu und verdünnt mit Wasser auf 25 ml. Nach Zugabe von 10,0 ml Phosphatlösung wird gut durchgemischt und eine konstante Zeit stehen gelassen (20 Std). Danach wird 15 min zentrifugiert und von der überstehenden Flüssigkeit werden 25 ml in einen 50 ml-Meßkolben pipettiert. Nach Neutralisation mit 40%iger Natronlauge gegen Phenolphthalein bis zur Rosafärbung fügt man 5 ml 2,8 n Salpetersäure zu, mischt gut durch und füllt bis zur Marke auf. Nach Zugabe von 5 ml Molybdatlösung wird wieder durchgeschüttelt und die Absorption bei 380, 400 oder 420 mμ gegen Wasser gemessen je nach der Menge des anwesenden Zirkons und der gewünschten Empfindlichkeit. Die Eichkurve zeigt von 0,025—2,0 mg Zirkon Gradlinigkeit. Die günstigste Säurekonzentration zur Zirkonfällung wurde mit 3,2 n

[1] Analyt. Chemistry **24**, 542 (1952). Wayne Univ., Detroit. Mich.

[2] Vgl. Boltz, D. F., und M. G. Mellon: Analyt. Chemistry **20**, 749 (1948).

und zur späteren Farbbildung des Komplexes mit 0,25 n an Salpetersäure festgestellt. Der Einfluß der Absetzzeit für das gebildete Zirkonphosphat wurde untersucht. Eine Wartezeit von 3 Std muß mindestens eingehalten werden. Als beste Zeit ergaben sich 20 Std. Ferner wurde der Einfluß fremder Ionen geprüft. 500 μg ml Aluminium, Kupfer, Uran, Sulfat und Molybdat verursachten keinen Fehler. Es stören mehr oder minder sämtliche Ionen, die in saurer Lösung Fällungen mit der Phosphatlösung geben. Thorium, Zinn, Titan, Eisen, Vanadin, Fluor dürfen nur unter 10 μg/ml, Blei, Wismut, Chrom unter 50 μg/ml, Cadmium, Zink, Chlorid unter 250 μg ml, Nitrat und Perchlorat unter 400 μg ml im 25 ml-Meßvolumen anwesend sein. Angaben über die Beseitigung genannter Elemente wurden nicht gemacht. Der Analysenfehler lag unter optimalen Bedingungen bei $\pm$ 2% vom Sollwert. H. Pohl.

Kleine Mengen Zirkonium (bis zu 0,05 mg ZrO_2 hinunter) können nach M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Raghava Rao[1] mit einer heißen 1%igen Lösung von *Benzilsäure* quantitativ als käsiger, leicht filtrierbarer Niederschlag von der ungefähren Zusammensetzung O-Zr(OH) · B + 4 H_2O (B = Benzilsäure-Anion) gefällt werden. Zur Bestimmung wäscht man den Niederschlag mit der 0,2%igen Lösung des Reagenses in 0,2 n Salzsäure, verglüht und wägt als ZrO_2. Während in neutraler Lösung viele 2- und 3-wertige Metalle, auch Thorium, Uran und Titan (IV) dem Zirkon ähnliche Niederschläge mit Benzilsäure liefern, fallen die meisten in saurer Lösung (0,1 n und stärkerer Salzsäure) nicht mit aus. Zweckmäßig geschieht die Fällung in 0,2 n Salzsäure; bei höheren Säurekonzentrationen ist sie unvollkommen. Unter diesen Bedingungen mitfallende Metalle wie Chrom und Vanadin, auch Thorium und Eisen (III) können durch eine zweite Fällung entfernt werden. Eisen bleibt in Gegenwart von Ammoniumrhodanid im Überschuß schon bei der ersten Fällung in Lösung. Dagegen fallen Zinn und Titan mit Benzilsäure unter allen Bedingungen gemeinsam mit Zirkon und sind auf diesem Wege nicht abzutrennen. G. Peukert.

Für den qualitativen mikrochemischen Nachweis von Wismut empfehlen P. W. West, P. Senise und J. K. Carlton[2] die bei der Extraktion einer schwachsauren, mit Jodid versetzten Wismutauflösung mit Methylisobutylketon auftretende Rosafärbung der organischen Phase. Die Rosafärbung ist spezifisch für Wismut, da Jod und die verschiedensten Metalljodidkomplexe gelbe Extrakte ergeben. Die Erfassungsgrenze liegt bei 1 μg Bi, welches quantitativ extrahiert wird. Es stören nur Platin und Palladium. Die Autoren nehmen an, daß das Wismut als $HBiJ_4$ extrahiert wird. Zur quantitativen colorimetrischen Wismutbestimmung kann diese Extraktion nicht verwendet werden, weil sich die Rosafärbung nicht stabilisieren läßt. — *Ausführung.* Zu 1 Tropfen der schwachsauren Untersuchungslösung gibt man 1 Tropfen 30%ige unterphosphorige Säure, 4 Tropfen gesättigter Oxalsäurelösung, 5 Tropfen 0,1 n Kaliumjodidlösung und schüttelt mit 5 Tropfen Methylisobutylketon in der Mikro-Extraktions-Pipette nach J. K. Carlton[3]. Eine je nach der Konzentration auftretende rosa bis rotorange Färbung der organischen Phase zeigt Wismut an. — Die Oxalsäure muß nur bei Anwesenheit von Cu und Sb zugefügt werden. — Bei Anwesenheit von Silber, Gold, Quecksilber, Selen und Tellur gibt man zu 1 Tropfen erwärmter Untersuchungslösung 2 Tropfen unterphosphorige Säure und zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird wie oben weiterbehandelt. Ist nur Selen zugegen, fügt man am besten vor dem Zentrifugieren noch 2—3 Tropfen Kaliumjodidlösung zu. Bei Anwesenheit von Quecksilber darf

[1] J. Indian chem. Soc. **28**, 257 (1951) Andhra Univ., Waltair (S.-Indien).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 488 (1952). Louisiana St. Univ., Baton Rouge, La.

[3] J. K. Carlton: Analyt. Chemistry **22**, 1072 (1950).

jedoch keine Jodidlösung vor dem Zentrifugieren zugefügt werden, weil sonst in einer induzierten Reaktion auch Wismut als Metall abgeschieden wird. Ebenso wirken Platin und Palladium. — Bei Anwesenheit von Eisen, Thallium, Antimon und Gold versetzt man 1 Tropfen der Untersuchungslösung mit 2 Tropfen Bromwasser und 2 Tropfen Salzsäure, extrahiert mit Methylisobutylketon 2mal und fügt zur wäßrigen Phase 2 Tropfen gesättigter Natriumacetatlösung. Jetzt kann der Wismutnachweis in der wäßrigen Lösung wie oben ausgeführt werden. — Thiosulfat und Sulfid müssen vor dem Nachweis entfernt oder zerstört werden.

K. Brodersen.

Für die Bestimmung kleiner Niobmengen arbeiteten H. Freund und A. E. Levitt[1] ein Verfahren aus, das auf der Messung der gelben Farbe beruht, welche Nioblösungen mit Rhodanid in wäßrig-organischen Lösungen geben. Als organische Lösungsmittel eignen sich Aceton und Dioxan am besten. Um eine entsprechende Farbintensität zu erreichen, muß man in stark salzsaurer Lösung arbeiten, die außerdem viel lösliches Chlorid enthält. Ebenso ist eine hohe Rhodanidkonzentration notwendig. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt bis zu einer Konzentration von 3,5 μg Nb je Milliliter. — Man pipettiert 10 ml konz. Salzsäure, 1,00 ml 2 m Zinn(II)-chloridlösung (112,9 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ mit konz. Salzsäure auf 250 ml aufgefüllt), 5,00 ml Wasser und 10 ml Aceton in ein 50 ml-Meßkölbchen und beläßt 15 min in einem Wasserbad von 20° C. Hierauf werden 10 ml 3 m KSCN-Lösung sowie 10 ml der zu untersuchenden Lösung (bzw. der Lösung für den Blindversuch) zugegeben. Man läßt zunächst noch 5 min im Wasserbad bei 20° C, dann bei Raumtemperatur stehen, füllt zur Marke auf, mißt die Absorption bei 385 mμ genau 15 min nach Zugabe der Thiocyanatlösung und zieht den unter gleichen Bedingungen festgestellten Blindwert ab. Die Eichkurve wird mit Nioblösungen aufgestellt, die durch Schmelzen von 0,025 g Nb_2O_5 mit 5 g $KHSO_4$, Lösen der Schmelze in 400 ml 1,2 m Weinsäurelösung und Verdünnen zu 1 Liter erhalten werden. — Störungen (zu hohe Resultate) bewirken Ta, Ti, Mo, W, U, V, wenn sie in mehr als dem Verhältnis 1 : 1 gegenüber Nb zugegen sind. F erniedrigt die Nb-Werte. Die Störungen können bis zu einem gewissen Betrage durch Anwendung entsprechend zusammengesetzter Vergleichslösungen ausgeschaltet werden, bei Ta auch dadurch, daß man bei 350 und 400 mμ mißt (bei 350 mμ absorbiert Ta sehr stark, bei 400 mμ wenig).

Bei der *Niobbestimmung im Stahl* liefert die Perchlorsäuremethode von J. Geld und J. Carrol[2] etwas zu niedrige Resultate. Die Verfasser geben 3 verschiedene Arbeitsweisen an, die zu befriedigenden Werten führen. Bei der ersten dient Zirkonium als Kollektor für das Niob. — 1. Man löst 0,500 g Legierung in 50 ml Salzsäure-Salpetersäuregemisch (1 : 1), raucht mit 35 ml Perchlorsäure ab, verdünnt auf 200 ml, erhitzt zum Sieden und filtriert. Nach Zugabe von Zirkonylchloridlösung (äquivalent etwa 10 mg Zirkondioxyd) und 30 ml 5%iger n-Propylarsonsäure zum Filtrat erhitzt man erneut und läßt dann 2 Std stehen. Die vereinigten Niederschläge werden mit 2,5 g Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze wird in 200 ml 1,2 m Weinsäurelösung gelöst und auf 500 ml verdünnt. In 10 ml dieser Lösung erfolgt die Nb-Bestimmung wie oben angegeben. — 2. 0,5 g Substanz werden mit Perchlorsäure abgeraucht, Eisen und Niob mit Ammoniak ausgefällt. Der zentrifugierte Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, ein verbleibender Rückstand wird mit 2,5 g Kaliumbisulfat geschmolzen. Man löst die Schmelze in 200 ml 1,2 m Weinsäurelösung, füllt die vereinigten Lösungen auf 500 ml auf und verfährt weiter wie oben. — 3. 0,150 g Probe werden in 25 ml konz. Salzsäure

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1813 (1951). Oregon State College, Corvallis, Ore.
[2] Analyt. Chemistry **21**, 1098 (1949); vgl. diese Z. **134**, 69 (1951/52).

gelöst. Ein beim Filtrieren erhaltener Rückstand wird mit 0,5 g Kaliumbisulfat geschmolzen, der Schmelzkuchen in 40 ml 1,2 m Weinsäurelösung gelöst und die Lösung mit dem Originalfiltrat vereinigt. Man füllt auf 100 ml auf und verwendet 10 ml für die Nb-Bestimmung. H. Schmidt.

Für die colorimetrische Bestimmung von Schwefelwasserstoff und von löslichen Sulfiden schlägt P. O. Bethge[1] die Blaufärbung vor, die beim Zufügen von Natriumsulfidlösung zu einer *phosphorsauren* Ammoniummolybdatlösung auftritt. P. E. Wenger u. Mitarb.[2] hatten als Erfassungsgrenze von S^{2-} bei der Reaktion mit *salzsauren* Ammoniummolybdatlösungen $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ g S angegeben. Im Gegensatz zu den Methoden von J. S. Lorant[3] und H. Roth[4] stören Jod-Ionen nicht. - *Ausführung.* Man absorbiert den Schwefelwasserstoff in 10 ml filtrierter Zinkacetatlösung [50 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2\,H_2O$ + 10 g $NaCH_3COO \cdot 3\,H_2O$ im Liter], überführt alles in einen 50 ml-Meßkolben und versetzt mit 2,5 ml 10%igem filtriertem $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$-Lösung und 6 ml Phosphorsäure (342 ml 85%ige Phosphorsäure im Liter). Die weiße Fällung, die beim Zufügen der ersten Milliliter Phosphorsäure auftritt, löst sich beim weiteren Phosphorsäurezusatz wieder auf. Man füllt auf 50 ml auf und bestimmt die Absorption bei 7000 Å frühestens nach 20, spätestens aber nach 50 min. Der Sulfidgehalt wird der linearen Eichkurve entnommen, die man durch Zusatz verschiedener Mengen Natriumsulfidlösung (1 g $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ im Liter) zu 10 ml Zinkacetatlösung und Weiterbehandeln nach obiger Vorschrift erhält. K. Brodersen.

Als neues Farbreagens auf Molybdän empfehlen J. H. Yoe und F. Will[5] das *Dinatriumsalz der* 1,2-*Dioxybenzol*-3,5-*disulfonsäure* (*Tiron*, *Tiferron*), das schon seit längerer Zeit als colorimetrisches Reagens auf Eisen und Titan benutzt wird[6]. Die Verfasser fanden, daß auch Molybdän(VI) eine kräftige gelbe Färbung gibt, wenn ein sehr großer Überschuß an Reagens angewendet wird. Die besten Arbeitsbedingungen liegen bei dem Absorptionsmaximum der Färbung von 390 mμ und einem pH-Wert der Lösung von 6,6 – 7,5. Die Färbung nimmt im Verlauf von 6 Std um etwa 1% zu, um dann für mehrere Wochen konstant zu bleiben. Das Lambert-Beersche Gesetz ist über einen Bereich von 3 – 10 μg ml Mo erfüllt. Die Empfindlichkeit unter optimalen Bedingungen beträgt etwa 1:10 Mill., wenn die Messungen im Beckman-Spektrophotometer Modell DU in 1 cm-Küvetten durchgeführt werden. Untersuchungen über die colorimetrische Bestimmung von Molybdän mit „Tiron" sind im Gange. H. Pohl.

Halogene. *Zur maßanalytischen Bestimmung des Fluors mittels Zirkonsalzlösungen* setzen H. von Zeppelin und J. Fuchs[7] ihre früheren Versuche[8] fort, indem sie das nunmehr rein im Handel erhältliche Oxychlorid ($ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$) verwenden. Bei genau dosiertem Gehalt der Maßlösung an zugesetzter Salzsäure

---

[1] Svensk. kem. Tidskr. **64**, 177 (1952). Swedish Forest Products Res. Labor.

[2] P. E. Wenger, D. Monnier und I. Pamm: Helv. chim. Acta **32**, 1865 (1949).

[3] J. S. Lorant: Z. physiol. Chem. **185**, 245 (1929); vgl. diese Z. **81**, 150 (1930).

[4] H. Roth: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 379 (1951); vgl. diese Z. **135**, 239 (1952).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 450 (1952). Univ. of Virginia, Charlottesville, Virginia (USA).

[6] J. H. Yoe u. A. L. Jones, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 111 (1944); vgl. diese Z. **129**, 181 (1949); J. H. Yoe u. A. R. Armstrong, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 100 (1947).

[7] Angew. Chem. **64**, 223 (1952).

[8] von Zeppelin, H., Angew. Chem. **63**, 281 (1951); vgl. diese Z. **135**, 439 (1952).

[n Zirkonchloridlösung: 80,56 g reines $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ + 200,0 ml konz. HCl (D 1,185) mit H_2O auf 1 l ergänzt], wird der Faktor (mg F ml verbrauchte Lösung) für den Einwaagebereich 1—25 mg Fluor konstant und fast genau dem Fluoräquivalent entsprechend. Nur bei hoher Genauigkeitsanforderung muß mit einer NaF-Lösung (1,00 g NaF in 1000 ml Lösung) nach früher angegebener Arbeitsweise [1] standardisiert werden. Phosphate machen die Bestimmung unbrauchbar. K_2SO_4, KCl, NH_4NO_3, Na_2CO_3 stören bei mäßigen Konzentrationen (bis 1%) wenig oder gar nicht. Bei höheren Gehalten kann der Einfluß durch Vergleichslösungen festgestellt werden oder man trennt das Fluor zunächst in bekannter Weise durch Destillation als H_2SiF_6 ab. Die Fluorbestimmung im Destillat gibt richtige Werte. W. Gottwald.

Die spektrophotometrische Bestimmung des Fluor-Ions gründen A. D. Horton, P. F. Thomason und F. J. Miller[2] auf die Messung der Abnahme der Farbintensität des rotgefärbten Komplexes von Thorium mit dem Reagens *Thoron* [1-(o-Arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure][3]. Die Abnahme der Farbstärke ist direkt proportional der Menge Fluor-Ion. Sie folgt aber nicht dem Beerschen Gesetz. Für die quantitative Auswertung ist der Bereich zwischen 0 und 50 µg Fluor geeignet, darüber wird die Farbabnahme gering. Störende Stoffe werden vor der Fluorbestimmung wie üblich durch Destillation aus Perchlorsäurelösung abgetrennt. Als optimalen Destillationstemperaturbereich stellten die Verfasser 125—135° C fest; darunter ist die Destillation unvollständig, darüber besteht die Gefahr, daß Beimengungen mit übergehen. Die Destillationsgeschwindigkeit ist auch von Bedeutung; sie soll unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift etwa 12 min betragen. Bei der Destillation bildet sich durch Zersetzung der Perchlorsäure etwas freies Chlor. Um es unschädlich zu machen, fügt man dem Destillat Kaliumjodid zu und reduziert das entstandene Jod mit Hydrazinhydrat. Für die Durchführung der Destillation verwenden die Verfasser eine von ihnen entwickelte Modifikation des Apparates von Willard-Winter[4], die hauptsächlich durch eine automatische Temperaturregulierung im Destillationsgefäß und Erzeugung eines regelmäßigen Wasserdampfstromes gekennzeichnet ist. (Die Destillation erfolgt im Wasserdampfstrom.) — *Arbeitsvorschrift:* Die zu untersuchende Lösung soll 0—50 µg Fluor in einem Gesamtvolumen von 2 ml enthalten. Wenn notwendig, bringt man durch Verdünnen oder Eindampfen auf dieses Volumen. Die Lösung befindet sich nebst einigen Quarzstückchen im Destillationsgefäß des Destillationsapparates. Nachdem man den Apparat zusammengestellt und das als Vorlage dienende Zentrifugierröhrchen von 15 ml Volumen mit einem NaOH-Plätzchen in 1 ml Wasser beschickt hat, erhitzt man das Destillationsgefäß auf 125° C, beginnt dann mit dem Durchleiten von Wasserdampf und destilliert zwischen 125 und 135° C bis 12 ml Destillat gesammelt sind. Das Destillat bringt man mit 0,35 ml konzentrierter Salzsäure auf etwa p_H 2, setzt einige Kaliumjodidkristalle zu und läßt 3 min stehen. Dann fügt man 0,1 ml 85%ige Hydrazinhydratlösung, 1,0 ml Standard-Thoriumnitratlösung (120 µg Th^{4+} je ml) und 0,375 ml 0,2%ige Thoronlösung zu. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 15 ml und 15 min Stehen mißt man die Farbe bei 545 mµ gegen eine Vergleichslösung, die in 15 ml Volumen 0,375 ml 0,2%ige Thoronlösung und 0,35 ml konzentrierte Salzsäure enthält. Die zu messende Farbe im Destillat ist 3 Std beständig. A. Kurtenacker.

[1] von Zeppelin, H., Angew. Chem. **63**, 281 (1951); vgl. diese Z. **135**, 439 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 548 (1952). Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn.

[3] Vgl. P. F. Thomason, M. A. Perry und W. M. Byerly, Analyt. Chemistry **21**, 1239 (1949); vgl. diese Z. **132**, 124 (1951).

[4] Winter, H. H., und O. B. Winter: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).

Für die mercurimetrische Chloridtitration empfehlen J. S. Parsons und J. H. Yoe[1] *Diphenylcarbazid-disulfosaures Natrium als Indicator*. Der zu titrierenden Lösung wird außerdem etwas Eisen(III)-nitrat zugesetzt, um das Carbazid zu dem gelb bis orangegelb gefärbten Carbazon zu oxydieren, das allein befähigt ist, mit Quecksilber(II)-Ion den violetten Komplex zu liefern, der das Titrationsende anzeigt. Zur besseren Sichtbarmachung des Farbumschlages wird die Lösung ferner durch Zugabe von Nickelsalz grün gefärbt. Im Endpunkt beobachtet man dann sehr scharf die Farbenfolge Grün über Grau nach Purpur. Der Farbumschlag ist reversibel. Das Titrationsergebnis ist sehr p_H-abhängig. Nur innerhalb des engen Bereiches von p_H 1,9 — 0,2 sind die Analysenfehler kleiner als 0,05 ml 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung. Die Verbrauche an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung sollen sich bei der Analyse und bei der Titerstellung um nicht mehr als 5 ml unterscheiden. Bei Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens am Titrationsende von 100 auf 200 ml ist ein Blindwert von 0,08 ml 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung in Rechnung zu setzen. Die Temperatur hat im Bereich 15 — 40° C keinen Einfluß auf die Titrationsergebnisse. Die Analysengenauigkeit beträgt bei Beachtung der angegebenen Umstände im Mittel etwa 0,02%. Von Fremd-Ionen stören Co^{++} und Ni^{++} durch ihre Farbe, Pb^{++}, Cu^{++}, Cd^{++} durch die Farbe ihrer Reaktionsprodukte mit Diphenylcarbazid. Phosphate, Acetate und Ammoniumsalze setzen die Empfindlichkeit der Endreaktion herab, wenn sie in 10fachem Überschuß gegenüber Chlorid zugegen sind. Größere Eisen(III)-Mengen sind durch KF zu maskieren. H_2O_2 stört nur, wenn gleichzeitig Fe^{2+} oder andere katalytisch wirkende Metall-Ionen zugegen sind, da dann der Indicator zerstört wird. Al, Mg, Ca, Mn, Ba, Zn, H_3BO_3, Fluorid, Nitrat stören nicht. Erforderliche Lösungen: *0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung* wird hergestellt durch Lösen von 18 g $Hg(NO_3)_2$ in 100 ml 0,1 n Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser auf 1 l. Man stellt den Titer gegen reines Natriumchlorid. — *Eisen(III)-Nickellösung*: Man mischt 25 ml einer Lösung, die 20,5 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ und 25 ml HNO_3 (D 1,42) im Liter enthält mit 50 ml 4 m $Ni(NO_3)_2$-Lösung (58 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$) und verdünnt auf 100 ml.

Bestimmung. Man löst die Einwaage, die mindestens 15 ml 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung entsprechen soll, in so viel Wasser, daß sich am Titrationsende ein Flüssigkeitsvolumen von 75 — 100 ml ergibt und bringt mit 2 ml 0,4 n Salpetersäure auf p_H 2. In Anwesenheit von pufferend wirkenden Salzen muß die p_H-Einstellung mit Indicatorpapier oder mit der Glaselektrode erfolgen. Dann fügt man zu der Lösung ein Gemisch von 10 ml Wasser, 5 Tropfen 2%iger wäßriger Lösung von Diphenylcarbazid-disulfonsaurem Natrium und 1 ml der Eisen(III)-Nickellösung und titriert mit der 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung zum Farbumschlag. H. Schmidt.

Zur jodometrischen Bestimmung von Chloriten neben Hypochloriten und Chloraten setzen E. Schulek und P. Endrői[2] Hypochlorit und Chlorit mit KCN zu ClCN um, das gegen Kaliumjodid unwirksam ist. Chlorit und Chlorat werden durch KCN nicht verändert. Nachdem man schwach angesäuert hat, kann Chlorit jodometrisch bestimmt werden. Chlorat reagiert in schwach saurer Lösung nicht mit Jodid. — *Vorschrift.* Die alkalische Chloritlösung, die beliebige Mengen Chlorid, Hypochlorit und Chlorat enthalten darf, verdünnt man in einer Glasstöpselflasche auf etwa 100 ml, versetzt je nach Hypochloritgehalt mit 2 bis 5 ml 5%iger Kaliumcyanidlösung und schüttelt mehrmals durch, wobei man den Stöpsel wiederholt lockert. Dann fügt man 0,5 bis 1 g Kaliumjodid zu, säuert mit soviel Phosphorsäure an, daß die Lösung etwa 1 bis 1,5% freie Säure enthält und titriert

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 6, 217 (1952). Univ. of Virginia, Charlottesville, Virginia (U.S.A.)

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 5, 368 (1951). Univ. Budapest (Ungarn).

nach 5 min das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung; Indicator ist Stärke.

Die Verfasser verwenden das Verfahren zur Reinheitsprüfung von nach verschiedenen Methoden dargestelltem *Chlordioxyd*. R. Lang.

Eine Elektrodenanordnung für die potentiometrische Titration kleiner Bromidmengen von der Größenordnung 0,1 mg und weniger bei einem Minimalvolumen von 1 ml beschreibt P. Wade[1]. Die Indicator- und die Bezugselektrode, die aus 1 mm starkem und 8 bzw. 7,5 cm langem Silberdraht bestehen, sind am unteren Ende in einer Länge von 1,5 cm mit Silberbromid überzogen. Zur Herstellung des Überzuges elektrolysiert man 0,1 n Kaliumbromidlösung unter Verwendung einer Platinkathode und der Silberelektroden als Anode durch 30 sec mit 2 mA. Die Bezugselektrode ist von einem etwa 6 mm weiten Glasrohr umgeben, das unten mit einer Sinterglasscheibe verschlossen ist und mit folgender Standardlösung gefüllt wird. Zu 250 ml gesättigter Natriumsulfatlösung fügt man 10 ml 0,1 n Silbernitrat-, 10,03 ml 0,1 n Kaliumbromidlösung und 1 ml Schwefelsäure und verdünnt auf 500 ml. Diese Lösung hält sich unbeschränkt lange in einer Flasche aus braunem Glase. Die Lösung kann aus dem Glasrohr nicht ausrinnen, weil dieses samt der Bezugselektrode luftdicht in einem Gummistöpsel steckt. Auch die Indicatorelektrode ist fest in den Gummistopfen eingepaßt. Wenn die Elektroden nicht benutzt werden, taucht man sie in ein mit der Bezugslösung gefülltes Proberohr. Sie behalten ihre Empfindlichkeit durch mehrere Monate. Sprechen sie nicht mehr sofort konzentrationsrichtig an, dann erneut man den Bromidüberzug nach Entfernen der alten Schicht. Bei der Titration rotiert das Titrationsgefäß, in das die Elektroden exzentrisch eintauchen. Kleine Flüssigkeitsmengen von 1–2 ml titriert man in einem kurz abgeschnittenen, in ein Stück Kork eingesetzten Proberohr, größere Mengen in einem kleinen Becherglas. Zur Potentialmessung dient ein Röhrenpotentiometer. Mit Mikrobüretten und 0,01—0,002 n Silbernitratlösung ließen sich 0,1—1,5 mg Bromid auf 1—2% genau bestimmen, wobei die Fehler stets positiv waren. Die Apparatur wurde auch zur Bestimmung des Bromgehaltes von *bromierten Kohlenwasserstoffen* benutzt. R. Lang.

Die jodometrische Bestimmung von Bromid, beruhend auf der Oxydation mit Chlor und Titration von hierbei gebildetem Bromat[2], überprüfen Z. G. Szabó und L. Csányi[3]. Die Verfasser nehmen an, daß die Oxydation in zwei Stufen verläuft. In der ersten Stufe wird bei p_H 6,5—7,5 eine elektromere Form von unterbromiger Säure gebildet, die dann in der zweiten Stufe zu $BrCl_3$ oxydiert wird. Durch Hydrolyse bei p_H 8,5–9 geht $BrCl_3$ in Bromat über. Zur Bromidbestimmung wird folgende Anweisung gegeben: Man versetzt die neutrale Alkalibromidlösung, die 0,1—25 mg Br enthält und 50–60 ml Volumen hat, mit einem Gemisch aus 1 g Borax und 1 g Kaliumhydrogencarbonat und 35–50 ml Chlorwasser, das Chlorhydrat enthält. (Einleiten von Chlorgas, das mit konzentrierter Schwefelsäure und destilliertem Wasser gewaschen wurde, in destilliertes Wasser von 0° C. Man bewahrt möglichst bei 0 °C auf. Vor Gebrauch ist stets gut durchzuschütteln, um das sich am Gefäßboden sammelnde Chlorhydrat aufzuwirbeln.) Man erhitzt und kocht so lange, bis das Flüssigkeitsvolumen auf 10–20 ml eingedampft ist. Dann nimmt man vom Feuer weg, verdünnt mit 50 ml Wasser, fügt eine 5%ige Phenollösung und nach 6 min 1 g Kaliumjodid zu. Nach Auflösen des Jodids säuert man mit 20 ml 20%iger Schwefelsäure an und titriert das nach 5 min ausgeschiedene Jod mit 0,05 n oder 0,01 n Thiosulfatlösung (Indicator ist Stärke). Die Beleganalysen zeigen durch-

[1] Analyst (Lond.) **76**, 606 (1951). Imp. Coll. Field Stat. Sunning Hill, Berks.
[2] Vgl. Z. Szabó, diese Z. **84**, 24 (1931).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 208 (1952). Univ. Szeged, Ungarn.

schnittlich relative Fehler von − 0,40 bis − 0,87%. – Außer Oxydationsmitteln stören nur Eisen, Kupfer, Quecksilber und Molybdän. Man kann die störenden Ionen mit Hilfe von Soda oder Schwefelwasserstoff abtrennen oder die Bromide zu Brom oxydieren und dieses abdestillieren. R. Lang.

Bei der potentiometrischen Titration von Jodid mit Silberlösung und umgekehrt läßt sich nach E. Schulek und E. Pungor[1] der Endpunkt in neutraler Lösung mit einer Glaselektrode indicieren, wenn die Probelösung eine genügende Menge p-Äthoxychrysoidin enthält[2]. Diese Indicierung beruht darauf, daß das entstehende Farbstoffadsorbat die Eigenschaft der Protonen-Abgabe bzw. -Aufnahme besitzt, die in der Nähe des Äquivalenzpunktes ein Maximum erreicht. Das Adsorbat zeigt außerdem im Endpunkt einen reversiblen scharfen Farbumschlag von Rot nach Gelb. Die Beleganalysen weisen nur kleine positive Fehler auf. Titriert wurden 0,002 n bis 0,0005 n Lösungen mit 0,01 n Maßlösungen nach Zusatz von 12 Tropfen 0,2%iger alkoholischer p-Äthoxychrysoidinlösung unter Verwendung der Glaselektrode. R. Lang.

Für die maßanalytische Bestimmung von Jodid eignet sich nach S. A. Celsi und M. A. Coppello[3] die Titration mit Permanganatlösung in acetonhaltiger Lösung. Das Verfahren ist eine Modifikation der Arbeitsweise von R. Berg[4], bei welcher Jodat als Oxydationsmittel dient. Hier wie dort wird das negativ einwertige Jod-Ion zu positiv einwertigem Jod (Jodaceton, C_3H_5OJ) oxydiert, verbraucht also zwei Äquivalente des Oxydationsmittels. Die Umsetzung mit Permanganat entspricht der Gleichung: $2\,MnO_4^- + 5\,J^- + 11\,H^+ + 5\,C_3H_6O = 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O + 5\,C_3H_5OJ$. Chloride oder Bromide beeinträchtigen die Jodidbestimmung nicht. Die Titration mit Permanganat gibt ebenso genaue Resultate wie die mit Jodat. *Ausführung*: Man löst das zu untersuchende Jodid in 50 ml Wasser und gibt 20 ml Aceton (frei von mit Permanganat reagierenden Verunreinigungen) und 20 ml 1:5 verdünnte Schwefelsäure zu. Hierauf läßt man aus einer Bürette 0,1 n Permanganatlösung sehr langsam (alle 3 sec ein Tropfen) unter kräftigem Schütteln zutropfen. Die nach jedem Zusatz auftretende Rosafärbung verschwindet zunächst rasch. Man setzt die Zugabe von Permanganat fort, bis die Farbe 30–50 sec bestehen bleibt. Die Bestimmung kann auch potentiometrisch durchgeführt werden. E. Baertich.

Die photometrische Mikrobestimmung von Jodiden behandeln F. A. de Bosch-Ariño und J. de la Rubia-Pacheco[5] an Hand der bisher auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten. Die Methoden, bei welchen das Jod durch Oxydationsmittel in Freiheit gesetzt und dann in Lösungen von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff photometrisch bestimmt wird, erscheinen den Verfassern ungenau, da die Jodlösungen nur in einem engen Intervall dem Lambert-Beerschen Gesetz unterliegen. Die Methoden sind wenig empfindlich, die Ablesungen müssen sofort gemacht werden. Die Bestimmung des Jods in Form des Jod-Stärke-Komplexes ist dagegen außerordentlich empfindlich und läßt Messungen bis zu 0,5 μg Jod 5 ml zu. Die Werte sind aber schwer reproduzierbar. Temperaturänderungen zwischen 0 und 50 °C sind ohne Einfluß. Man verwendet am besten die

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 5, 422 (1951). Univ. Budapest (Ungarn).

[2] Vgl. auch E. Schulek und E. Pungor, Anal. chim. Acta 4, 213 (1950); vgl. diese Z. 134, 123 (1951/52).

[3] Rev. Asoc. bioquím. argent. 17, Nr. 73, 205 (1950). Dirección General de Officinas Quím. Nationales.

[4] Diese Z. 69, 369 (1926).

[5] An. Real Soc. españ. Fisic. y Quim. Ser. B., 47, 263 (1951). Lab. de Quimica Analitica de la Facultad de Ciencias de Valencia y del Inst. Nacional de Colonization.

Arbeitsweise von R. G. Turner[1]. Entgegen der Angabe dieses Autors ist eine sofortige Ablesung im Photometer wegen Unbeständigkeit der Jod-Stärke-Färbung notwendig. E. Baertich.

Zur Gehaltsbestimmung von Alkalijodiden wird in der U.S.-Pharmakopöe die Titration mit Jodat in salzsaurer Lösung unter Verwendung von Chloroform als Indicator vorgeschrieben, während für die Prüfung der Alkalichloride und -bromide die argentometrische Bestimmung nach Volhard vorgesehen ist. Adriana Casini[2] stellte nun durch vergleichende Versuche fest, daß die Methode von Volhard sich ohne weiteres auch für die Jodidbestimmung eignet. Die Mittelwerte der Analysenergebnisse, die man nach Volhard und durch Titration mit Jodat erhält, stimmen sehr gut überein (Differenz < 0,2%). Die Streuung der Einzelwerte beträgt bei der argentometrischen Methode nur 0,16%, bei Titration mit Jodat dagegen 0,8%. A. Kurtenacker.

Die Abscheidung des Mangans aus sauren Lösungen an einer Quecksilberkathode haben B. McDuffie und L. S. Hazlegrove[3] untersucht. Danach können 10 mg Mangan in 100 ml Wasser, das 0,2 g Natriumsulfit und 10 g Natriumsulfat gelöst enthält, bei p_H 2,75 in 2 Std zu 99,6% abgeschieden werden. Die Verfasser empfehlen diese Methode zur Anwendung bei der quantitativen Manganbestimmung und zur Entfernung des Mangans aus wäßrigen Lösungen. — Als Elektrolysenzelle wurde ein 250 ml-Gefäß verwendet, an dessen Boden 20 ml Quecksilber die Kathode und ein Platindraht von 1 mm Durchmesser, der von oben nur 0,5—1 cm in die aus 100 ml bestehende Lösung eintauchte, die Anode bildeten. Die Abscheidungsspannung betrug 10 Volt bei einer Stromdichte von 0,02 Amp./cm²; die Lösung wurde dauernd bei 40 ° gerührt. Die untersuchten Lösungen enthielten stets 10 mg Mn in 100 ml. Die oben angegebenen Fällungsbedingungen sind optimal. In einer Lösung, die als Zusatzelektrolyt nur 10 g Na_2SO_4 enthält, ist quantitative Manganabscheidung bei p_H 2,75 erst nach 4—6 Std zu beobachten. Aus stärker sauren Lösungen kann das Mangan nicht quantitativ abgeschieden werden. In schwächer sauren Lösungen bilden sich braune Niederschläge von MnO_2. Zusatz von 0,2 g Natriumsulfit bewirkt außer der Beschleunigung der Manganabscheidung auch, daß noch bei p_H 4,25 quantitative Abscheidung erfolgt. Mit 2,68 g $Na_2C_2O_4$ und 2,5 g Na_2SO_4 als Zusatzelektrolyten wird nach 4 Std bei p_H 2,6 -4,0 vollständige Manganabscheidung erreicht. Versuche mit anderen Zusatzelektrolyten, wie Na_2SO_4-$NaCH_3COO$, Na_2SO_4-Na_3PO_4 oder Lösungen mit großem Ammoniumgehalt, zeigten schlechte Ergebnisse. K. Brodersen.

Kobalt. *Den Nachweis von Kobalt* gründen P. W. West und L. A. Longacre[4] auf die positiv katalytische Wirkung, die Kobalt(II)-Salz auf die sehr langsam verlaufende Oxydation von Mangan(II)-Salz durch Butyraldehyd in mit Acetat gepufferter Lösung ausübt. Der Nachweis wird als Tüpfelprobe ausgeführt. Zu 1 Tropfen der Probelösung fügt man auf der Tüpfelplatte 1 Tropfen 10%ige Ammoniumacetatlösung und 1 Tropfen von frisch destilliertem Butyraldehyd, mischt einige Sekunden mit Hilfe eines Glasstabes und versetzt mit 1 Tropfen 1%iger Mangannitratlösung, worauf wieder durchgemischt wird. Man beobachtet die Zeit bis zum Braunwerden des Gemisches und vergleicht sie mit der Zeit, die eine Blindprobe erfordert. Erfassungsgrenze 1 µg Co, Grenzkonzentration 1:250000.

[1] J. Amer. chem. Soc. **52**, 2768 (1930); vgl. auch diese Z. **97**, 158 (1934); **98**, 161 (1934).

[2] Ann. Chimica **40**, 17 (1950). Univ. Siena.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 826 (1952). Emory Univ., Ga. (USA).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 485 (1952). Louisiana State Univ., Baton Rouge, La.

Reduktionsmittel verhindern den Nachweis. Störend wirken ferner Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, $Fe(CN)_6^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{2-}$, MnO_4^- und Cr^{3+} durch die Farbe und $AuCl_4^-$, Be^{2+}, Hg^{2+}, Ce^{3+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, S^{2-} und MoO_4^{2-} infolge von Verzögerung der Reaktion. NO_2^-, SCN^-, J^-, $S_2O_3^{2-}$, $P_2O_7^{4-}$ und HPO_3^{2-} verhindern die Reaktion völlig. R. Lang.

Über die gewichtsanalytische Bestimmung von Kobalt als Kobalt(II)-quecksilber(II)-rhodanid, $Co[Hg(SCN)_4]$, stellten F. Sierra und F. Cárceles[1] eingehende Untersuchungen an. Um eine quantitative Abscheidung des Niederschlages zu erreichen, ist Zusatz von alkoholischen Hydroxylverbindungen (Glycerin, Äthanol) erforderlich. Auch Zink-Ionen begünstigen die Abscheidung der kristallinen Verbindung, von der in der Arbeit Mikroaufnahmen wiedergegeben sind. — *Ausführung der Bestimmung*: Man versetzt die zu prüfende Lösung, die Kobalt als Nitrat enthält, mit gleichen Volumteilen von 10%igem Glycerin und 96%igem Alkohol und fügt aus einer Bürette tropfenweise unter starkem Rühren einen Überschuß einer 25%igen Lösung von Natrium- oder Ammonium-quecksilber(II)-rhodanid zu. Hierauf läßt man 4 Std stehen, gibt vor dem Filtrieren einige Tropfen einer sehr verdünnten Zinksulfatlösung zu, filtriert durch einen Gooch-Tiegel, wäscht zunächst 2mal mit dem doppelten Volumen 1,5%iger Lösung von $Na_2[Hg(SCN)_4]$ oder $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$, hierauf in Anteilen mit dem gleichen Volumen Wasser und trocknet bei 110—130° C zur Gewichtskonstanz. Das Tetrarhodanatoquecksilber(II)-Reagens soll einen Überschuß an SCN^--Ionen enthalten. Die optimale Konzentration an SCN^--Ionen beträgt 10%. Die mitgeteilten Analysenergebnisse zeigen sehr gute Übereinstimmung; sie sind im Durchschnitt um ein Geringes zu niedrig.

Bei der praktischen Anwendung der Methode zur Kobaltbestimmung in Legierungen und Erzen ist auf die Anwesenheit verschiedener Anionen Rücksicht zu nehmen, die bei der Säurebehandlung der Materialien in die Lösung gelangen. F. Sierra und F. Cárceles[2] untersuchten den Einfluß dieser Anionen und freien Säuren und stellten fest, daß Schwefel-, Salpeter-, Phosphor- und Citronensäure fast nicht störend wirken. Zusätze von sekundärem Natriumphosphat (8—20 g des kristallisierten Salzes) zu den mineralsauren Lösungen üben einen günstigen Einfluß aus. Chlor- und Tartrat-Ionen verursachen Fehlresultate.

Nach weiteren Versuchen der Verfasser[3] gibt die Kobaltbestimmung nach dem beschriebenen Verfahren auch in Gegenwart nicht allzu großer Mengen Eisen(III)- oder Chrom(III)-salz gute Resultate. Man verfährt wie oben angegeben. Wenn die Lösung freie Salpeter- oder Schwefelsäure enthält, setzt man Natriumphosphat in einer der Säure äquivalenten Menge zu. E. Baertich.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung auch größerer Mengen Kobalt benutzen J. P. Mehlig und G. J. Zeagas[4] die grüne Farbung, die durch Oxydation von zweiwertigem Kobalt mittels PbO_2 in Anwesenheit von Kaliumoxalat in essigsaurer Lösung infolge Bildung von Trioxalatokobaltat(III) entsteht. Die Farbe wird bei 605 mμ gemessen, das Beersche Gesetz gilt. Es muß ein großer PbO_2-Überschuß angewandt werden, um vollständige Oxydation zu erzielen, das unverbrauchte Oxydationsmittel ist aber bald zu entfernen, da es auf die Kobalt(III)-Verbindung zersetzend wirkt. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, muß die in der Arbeitsvorschrift angegebene Wartezeit genau eingehalten werden, auch sind die Reagenzien in der unten angegebenen Reihenfolge zuzusetzen. Die Farbe ist unter den

[1] An. Real. Soc. españ. Física Quím. Ser. B, 47, 281 (1951). Inst. „Alonso Barba", Fac. de Ciencias, Murcia.

[2] An. Real Soc. españ. Física Quím. Ser. B, 47, 341 (1951).

[3] An. Real Soc. españ. Física Quím. Ser. B, 47, 811 (1951).

[4] Chem. Analyst 40, 76 (1951). Oregon State College, Corvallis, Ore.

Bedingungen der Arbeitsvorschrift im zerstreuten Licht länger als 24 Std beständig. Die Analysenwerte sind im Mittel auf 0,11% reproduzierbar und weichen im Mittel um 0,33% vom wahren Co-Gehalt ab. Von den untersuchten gewöhnlichen Ionen stören die meisten praktisch gar nicht. Störend wirken Ni im 80fachen Überschuß. Cr, Cu, Fe in 10—15fachem Überschuß. Ca, Mn, Sulfit und Nitrit müssen abwesend sein. Der störende Einfluß von Cr und Ni kann ausgeschaltet werden, wenn man nicht bei 605 mμ sondern bei 420 mμ mißt, wo der Kobaltkomplex ein zweites Absorptionsband hat. — *Arbeitsvorschrift:* Man versetzt die zu untersuchende Lösung, die 0,5—1,5 g Co enthält, mit 10 ml 6 n Salzsäure und füllt, erneut nach Filtrieren, in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke auf. Passende aliquote Teile der Lösung (1—5 ml) bringt man in ein zweites 100 ml-Kölbchen, neutralisiert mit 6 n Natronlauge bis zur bleibenden leichten Trübung von $Co(OH)_2$, fügt dann 2 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung, 10 ml Kaliumoxalatlösung (184 g Monohydrat im Liter) zu und oxydiert die entstandene tiefviolette Kobalt(II)-Lösung mit 1 g manganfreiem Bleidioxyd. Man läßt unter gelegentlichem Schütteln genau 9 min im Dunkeln stehen, füllt zur Marke auf, filtriert und mißt in einer 1 cm-Zelle bei 605 mμ. Die Kobaltwerte entnimmt man einer Eichkurve, die mit Standard-Kobaltlösung (4,7723 g $CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$ im Liter) unter genau gleichen Bedingungen gewonnen wurde. W. Gottwald.

Colorimetrische Methoden der Kobaltbestimmung wurden von W. A. C. Campen und H. Geerling[1] in bezug auf ihre Eignung zur Co-Bestimmung in Mineralgemischen für Mischfutterherstellung, in Kupferschlacken und in Mischfutter selbst untersucht. Für die beiden ersten Materialien eignet sich das Extraktionsverfahren als blauer Rhodanidkomplex[2], für die Bestimmung in Mischfutter wird die Reaktion mit Nitroso-R-salz empfohlen[3]. - Zur Erzeugung des *blauen Rhodanidkomplexes* ist ein großer Überschuß an Rhodan-Ion und an Amylalkohol notwendig. Äthylalkohol oder Aceton sind als Lösungsmittel ungeeignet. Das Beersche Gesetz wird befolgt. Von Fremdelementen wird die Bestimmung wenig beeinflußt. In Gegenwart von Al^{3+} muß die SCN^--Zugabe vergrößert werden. Fe, Mo, Se können durch Fluorid maskiert werden. Kupfer in großer Menge ändert die Farbe der Lösung in einen Bronzeton, die Störung kann durch Thioharnstoff beseitigt werden. - *Kobaltbestimmung in Mineralgemischen für Mischfutter.* 0,02% Co können noch in den Mineralien, welche viel $CaCO_3$ enthalten, bestimmt werden. Man versetzt 10 g Probe mit 60 ml 3 n Salzsäure, fügt nach Aufhören der CO_2-Entwicklung 100 ml Wasser und 10 ml gesättigtes Bromwasser zu, kocht bis zum Verschwinden der Bromfarbe, überführt in einen 250 ml-Meßkolben, füllt auf und filtriert. Zu 25 ml des Filtrates fügt man tropfenweise starke Ammoniaklösung bis etwa p_H 1, versetzt mit 45 ml 60%iger NH_4SCN-Lösung und hierauf tropfenweise mit Ammoniumcitratlösung, bis die rote Eisenfarbe gerade verschwunden ist. (Die Citratlösung enthält in 1 Liter 210 g Citronensäure und so viel konz. Ammoniaklösung, daß p_H 8 erreicht ist.) Man versetzt hierauf mit 4 ml Äther, dann mit 20 ml Äther-Amylalkohol (350 ml Amylalkohol + 650 ml Äther), schüttelt aus und wiederholt die Ausschüttelung noch 3mal mit je 20 ml Äther-Amylalkohol. Die gesammelten organischen Lösungen werden hierauf mit 5 ml eines Lösungsgemisches von 10% Ammoniumacetat, 1% Weinsäure, 2½% Thioharnstoff und so viel Essigsäure, daß p_H 4 erreicht ist, ausgeschüttelt. Nach Ent-

[1] Chem. Weekbl. 1952, 193 [Holländisch]. Rijksland bouwproefstation Maastricht.

[2] Vgl. N. S. Bayliss und R. W. Pickering: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. 18, 446 (1946); vgl. diese Z. 128, 347 (1948).

[3] Vgl. H. R. Marston und D. W. Dewey: Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 18, 343 (1940); vgl. diese Z. 128, 349 (1948).

fernen der wäßrigen Schicht wird in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und mit peroxydfreiem Äther-Amylalkoholgemisch zur Marke aufgefüllt. Man mißt die Farbe bei 620 mμ und entnimmt den Co-Gehalt einer Eichtabelle. Zur Kontrolle führt man eine Messung bei 515 mμ aus, wobei keine Extinktion festgestellt werden darf. *Kobaltbestimmung in Kupferschlacken.* Das Verfahren ist für die Bestimmung von 0,0025 bis etwa 5% Co in Anwesenheit großer Mengen Fe und Cu anwendbar. Man kocht 2 g der fein gepulverten Probe $^1/_2$ Std lang mit 100 ml 3 n Salzsäure und 20 ml Perhydrol, fügt nach einiger Zeit 10 ml Bromwasser zu, kocht wieder $^1/_2$ Std lang, füllt auf 200 ml auf und filtriert. Vom Filtrat nimmt man so viel, als 250 μg Co entspricht, aber nicht mehr als 100 ml, und engt auf 25 ml ein. Man gibt tropfenweise Ammoniaklösung zu, bis sich der Niederschlag nur noch langsam löst, dann festes NH_4F bis zum Verschwinden der Eisenfarbe, hierauf 45 ml 60%ige NH_4SCN-Lösung und tropfenweise Ammoniumcitratlösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung, aber Bleiben der Bronzefarbe von Kupfer. Hierauf behandelt man mit Äther und verfährt weiter wie oben angegeben. — *Kobaltbestimmung in Mischfutter und anderem Viehfutter.* Die Materialien enthalten 1—2 μg in 1 g Probe. Die Verfasser haben die Reaktion mit Nitroso-R-salz verbessert. Die schwach salpetersaure Lösung wird auf p_H 4 gebracht und dann mit einem Oxalsäure-Boraxpuffer auf p_H 8. Dieser Puffer ist der einzige, der gut reproduzierbare Werte gibt. Die Farblösung folgt dem Beerschen Gesetz bis zu etwa 9 μg Co in dem unten angegebenen Volumen. Die Eichgerade geht durch den Koordinatenursprung. — Man versetzt 25 g Probe (die große Einwaage ist wegen Inhomogenität des Materials notwendig) mit 175 ml konz. Salpetersäure, 6 ml konz. Schwefelsäure, 10 ml Perchlorsäure (D 1,54) und einigen Siedesteinchen, läßt über Nacht kühl stehen, erwärmt dann, ohne daß es zum Kochen kommt, und tropft wiederholt Salpetersäure bis zur Zerstörung der organischen Substanz zu. Hierauf erhitzt man noch 1 Std, läßt etwas abkühlen, fügt 20 ml 20%ige Ammoniumnitratlösung und 2 ml konz. Schwefelsäure zu, erhitzt $^3/_4$ 1 Std über großer Flamme und kühlt dann ab. (Der Salzzusatz bezweckt die Erhöhung des Siedepunktes.) Nach Zugabe von 20 ml Wasser läßt man 1 Std auf dem kochenden Wasserbad stehen, kühlt ab, füllt im 250 ml-Meßkolben zur Marke auf und filtriert. — Man versetzt 25 ml Filtrat (für Mischfutter, 30 ml für andere Viehfutter) mit so viel konz. Ammoniaklösung, daß die Flussigkeit 0,5 n sauer wird, und behandelt mit NH_4SCN-Citratlösung und Äther-Amylalkohol wie bei der Untersuchung von Mineralgemischen angegeben. Die gesammelten organischen Losungen, die schwach rosa gefärbt sind, werden mit 10 ml 0,1%iger Essigsäure gewaschen, hierauf wird das Kobalt durch aufeinanderfolgendes Ausschütteln 1 mal mit 20 ml 2 n NH_4OH-Lösung 3 mal mit 20 ml Wasser und 1 mal mit 20 ml 0,1 n Salzsäure in die wäßrige Phase übergeführt. Diese wird zur Trockne verdampft und das Eindampfen zur Trockne wird nach Aufnahme des Rückstandes mit 50 ml 3 n Salzsäure und nochmals nach Aufnahme mit 25 ml 6 n Salpetersaure wiederholt. Schließlich spült man den Rückstand mit Wasser in einen 50 ml-Meßkolben und füllt nach Zugabe von 4 ml 0,1 n Salpetersäure zur Marke auf. In 20 ml der farblosen Lösung bestimmt man die zum Neutralisieren erforderliche Menge 0,1 n Natronlauge gegen Dimethylgelb-Methylenblau-Mischindicator, versetzt weitere 20 ml Lösung mit dieser Laugenmenge, verdampft nach Zugabe von Siedesteinchen auf 4 ml und fügt 2,5 ml Pufferlösung und tropfenweise 0,5 ml 0,2%ige wäßrige Nitroso-R-salz-Lösung zu. Man erhitzt dann 10 min im kochenden Wasserbad, fügt tropfenweise 3,5 ml konz. Salpetersäure zu, erhitzt wieder 10 min im Wasserbad, kühlt innerhalb 1 min, fügt 1 ml Bromwasser zu, läßt 10 min stehen, verkocht den Bromüberschuß (in 1,5 min), kühlt, füllt im Meßkolben auf 15 ml auf, filtriert und mißt die Farbe im Filtrat bei 420 mμ gegen Wasser. — Alle Reagenzien werden vor der Benutzung mit einer 1%igen Chloro-

formlösung von Dithizon ausgeschüttelt, dann mit $CHCl_3$ und schließlich mit Amylalkohol gewaschen. Pufferlösung: Man mischt gleiche Volumina 0,05 m Boraxlösung und 0,1 n Oxalsäurelösung und fügt von der Boraxlösung weiter zu, bis p_H 8 erreicht ist. A. KURTENACKER.

Zur Analyse der Mischungen von Dikobaltoctacarbonyl und Kobaltcarbonylanion haben H. W. STERNBERG, I. WENDER und M. ORCHIN[1] eine Methode ausgearbeitet, bei der das nach folgenden Gleichungen:

$$[Co(CO)_4]_2 + 2J_2 \rightarrow 2\,CoJ_2 + 8\,CO \uparrow$$
$$2\,[Co(CO)_4]^- + 3J_2 \rightarrow 2\,CoJ_2 + 8\,CO \uparrow + 2J^-$$

entstehende Kohlenmonoxyd volumetrisch bestimmt und damit der Gesamtgehalt an Carbonyl erfaßt wird. Kobaltcarbonylanion wird durch Nickel-o-Phenanthrolin selektiv ausgefällt:

$$2\,[Co(CO)_4]^- + [Ni(o\text{-}Phthr.)_3]^{++} = [Ni(o\text{-}Phthr.)_3]\,[Co(CO)_4]_2.$$

Dieses in Wasser und Kohlenwasserstoffen (wie Hexan, Toluol usw.) unlösliche Salz wird so von Dikobaltoctocarbonyl abgetrennt und dann ebenfalls quantitativ durch Jodüberschuß zersetzt:

$$[Ni(o\text{-}Phthr.)_3]\,[Co(CO)_4]_2 + 3\,J_2 \rightarrow [Ni(o\text{-}Phthr.)_3]\,J_2 + 2\,Co\,J_2 + 8\,CO \uparrow.$$

Die freigewordene Kohlenmonoxydmenge dient als Maß für vorhandenes Kobaltcarbonylanion. Aus der Differenz der beiden Werte errechnet sich dann der Dikobaltoctocarbonylgehalt. — Man pipettiert einen passenden Teil der zu untersuchenden Lösung (vor Luftsauerstoff zu schützen) in einen ERLENMEYER-Kolben (mit Vorrichtung zum Zulauf der Jodlösung) und bringt mit Toluol auf ein Gesamtvolumen von 40 ml. Nach Anschluß des Kolbens an den früher beschriebenen Apparat[2] für gasvolumetrische Bestimmungen verdrängt man die Luft durch Stickstoff oder Kohlenmonoxyd, liest das Flüssigkeitsniveau im Gasvolumeter ab, setzt dann 40 ml Jodlösung (50 g Jod, 300 g KJ auf 1000 ml Lösung) zu und schüttelt so lange kräftig, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet (10—15 min). Das Endvolumen wird gemessen. Einen zweiten aliquoten Teil gibt man in einen ERLENMEYER-Kolben mit Glasstopfen, welcher 25 ml Nickel-o-Phenanthrolinlösung (2,8 g o-Phenanthrolinmonohydrat und 1,2 g $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ml Wasser) und 25 ml Benzol enthält. Nach kurzem Schütteln werden ca. 30 ml Wasser und 1 ml 6 n Salzsäure zugesetzt und erneut geschüttelt. Nach 1 Std saugt man den Niederschlag ab, wäscht mit Benzol und zum Schluß mit Wasser. Der Niederschlag wird in ca. 40 ml Pyridin gelöst und in das Reaktionsgefäß übergeführt, wo die Lösung wie oben beschrieben mit 40 ml Jodlösung zersetzt wird.

$$g\ Co(CO)_4 = \frac{ml\ entwickeltes\ Gas\ (NB) \times 0{,}171}{89{,}6}$$ H. SCHMIDT.

Platinmetalle. *Die Bestimmung von Rhodium mit 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol*[3] kann, wie D. E. RYAN[4], die früheren Versuche bestätigend, mitteilt, in Gegenwart kleiner Mengen Zink und Blei angewendet werden. Die Bleimenge darf nicht größer sein, als der Löslichkeit von $PbCl_2$ entspricht. Auf Rhodiumlösungen, die freie Schwefelsäure enthalten, ist das colorimetrische Verfahren nicht direkt anwendbar. Man erhält aber ausgezeichnete Resultate, wenn NaCl zugesetzt und eingedampft wird, bis NaCl auskristallisiert. Rhodium wird dadurch in das

[1] Analyt. Chemistry **24**, 174 (1952). Bureau of Mines, Bruceton, Pa. (USA).

[2] ORCHIN, M., und I. WENDER, Analyt. Chemistry **21**, 875 (1949); vgl. diese Z. **134**, 130 (1951/52).

[3] D. E. RYAN, Analyst (Lond.) **75**, 557 (1950); vgl. diese Z. **133**, 451 (1951).

[4] Analyst (Lond.) **76**, 731 (1951). Imp. College of Science, London, SW 7.

Chlorid übergeführt und das entstandene Natriumsulfat stört nicht. — *Ausführung.* Zur Lösung kleiner Rhodiummengen in 5 ml konz. Schwefelsäure fügt man 50 ml 20%ige Natriumchloridlösung und dampft bis zur Bildung von NaCl-Kristallen ein. Dann verdünnt man wieder auf etwa 50 ml, gibt 10 ml konz. Salzsäure zu und erhitzt zum Kochen. Nach Zusatz von 2 ml einer 0,5%igen 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazollösung für je 1 γg ml Rhodium hält man noch 1 Std in gelindem Sieden. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf genau 100 ml und mißt die Absorption in einer 1 cm-Küvette mit Filter Ilford Nr. 601.

H. Zellner.

Zur Trennung und Identifizierung von Platin, Palladium, Tellur, Kupfer, Wismut und Cadmium hat R. Vanossi[1] eine Methode ausgearbeitet, bei der zunächst alle Elemente entfernt werden, welche sich aus saurer Lösung abdestillieren oder aus 6 n salzsaurer Lösung mit Äthyläther extrahieren lassen. In der verbleibenden Lösung überführt man die Metalle in die Jodide und extrahiert mit Äthylacetat. In dem Extrakt wird Platin mit Ameisensäure gefällt. Aus dem Filtrat scheidet man Palladium mit Dimethylglyoxim ab und extrahiert mit Chloroform. Kupfer wird als Rhodanid mit Äthylacetat extrahiert, in das Dithizonat übergeführt und schließlich als Diäthyldithiocarbamat nachgewiesen. Aus der wäßrigen Lösung wird das Wismutdithizonat extrahiert und mit der Stannitreaktion identifiziert. Schließlich wird Cadmium als Dithizonat nachgewiesen. Die einzelnen Metalle können auf diesem Wege in γg-Mengen in Gegenwart von mindestens den 10000fachen Mengen der anderen Metalle identifiziert werden. Das Verfahren wird sehr ausführlich beschrieben. E. Baertich.

Für den Nachweis von Rhodium und Iridium benutzt R. Vanossi[2] eine dem vorstehenden Analysenverfahren ähnliche Arbeitsweise. Es werden also zunächst die Elemente entfernt, welche aus sauren Lösungen destillierbar sind, weitere Elemente werden nacheinander in Form der Chloride und Jodide extrahiert. Die verbleibende wäßrige Lösung säuert man mit Salzsäure stark an und behandelt mit Zinn(II)-chlorid. Rhodium und Iridium gehen in niedere Wertigkeitsstufen über, die in Form der Chloride mit Äthylacetat extrahiert werden. Die Identifizierung der beiden Metalle im Extrakt geschieht mit bekannten Reaktionen. A. Kurtenacker.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von zweiwertigem Palladium eignet sich nach G. Saini[3] die Reaktion mit *Tripaflavinchlorhydrat* (Chlorhydrat des Chlorides von 3, 6-Diamino-10-methylacridin) in der mit Natriumacetat gepufferten Lösung. Die nur mit Natriumacetat versetzte Pd^{II}-Lösung nimmt beim Sieden eine rote Farbe an (kolloide Lösung von $Pd(OH)_2$). Auf Zusatz der Tripaflavinlösung scheidet sich ein scharlachroter Niederschlag ab und die überstehende Lösung wird vollständig entfärbt. Der Niederschlag besteht im wesentlichen aus $Pd(OH)_2$. Er wird durch das Tripaflavin ausgeflockt. Für den *qualitativen Nachweis* erhitzt man 2—3 ml der 0,1—1 mg ml enthaltenden schwach sauren Palladiumchloridlösung zum Sieden, versetzt mit 4—5 ml 10%iger Natriumacetatlösung und 2 ml 0,3‰iger Lösung von Tripaflavin und erhitzt noch 1 min. Bis zu einer Verdünnung von 1:200000 entsteht sofort oder in einigen min der scharlachrot (in starker Verdünnung rotbraun) gefärbte Niederschlag, bei der Verdünnung 1:240000 tritt nur noch schwach rote Färbung ohne Niederschlagsbildung ein. Bei Anwendung von Phosphatpuffer an

[1] An. Asoc. quím. argent. **38**, 117 (1950). Fac. de Ciencias Exactas Fisicas y Naturales, Buenos Aires.

[2] An. Soc. ci. argent. **153**, 64 (1952). Fac. de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales, Buenos Aires.

[3] Ann. Chimica **40**, 59 (1950). Univ. Turin.

Stelle von Acetatpuffer ist die Reaktion weniger empfindlich. — Außer Palladium geben auch Os^{VI} und Hg^{II} sowie Pt^{IV}, Rh^{III} und Ir^{IV} Niederschläge, die letzten drei aber nur in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen. Au^{3+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Bi^{3+} fallen mit Natriumacetat allein. Um Palladium in Gegenwart der Elemente der Platingruppe nachzuweisen, kocht man die mit Salzsäure und hierauf mit Salpetersäure versetzte Lösung im Luftstrom zur Verflüchtigung von Osmium, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, kocht einige Minuten (um Pd zweiwertig zu machen), verdünnt und verfährt weiter wie oben. Etwa vorhandenes Ruthenium wird zunächst durch Kochen mit $NaBrO_3$-Lösung verflüchtigt. Wenn schon beim Kochen mit Na-Acetat allein ein Niederschlag auftritt, wird er vor dem Tripaflavinzusatz abfiltriert. Der Pd-Nachweis ist dann allerdings weniger empfindlich. *Quantitative Bestimmung.* Man neutralisiert die auf 50—60 ml verdünnte Palladiumchloridlösung gegen Methylrot, fügt 7—8 ml 10%ige Natriumacetatlösung zu, erhitzt zum Sieden, setzt allmählich 8 ml 0,3%ige Tripaflavinlösung für je 10 mg anwesendes Palladium zu, erhält einige Minuten im leichten Sieden, filtriert nach dem Absetzen des Niederschlages, wäscht aus, glüht in der Muffel auf 850—900° C, läßt im CO_2-Strom abkühlen und wägt. Zur Kontrolle glüht man nochmals im CO_2-Strom bei 600° C und wägt wieder. Die Resultate sind auf etwa ± 1% genau; in Gegenwart von Pt und Ir (wobei vor der Fällung auf 130—140 ml verdünnt wird) fallen die Resultate von + 1,1 bis + 1,7% zu hoch aus, die Platinbestimmung im Filtrat des Palladiumniederschlages gibt dementsprechend etwas zu niedrige Resultate. A. Kurtenacker.

Das Fällungsverfahren von Palladium mit 1,10-Phenanthrolin[1] eignet sich nach neuen Versuchen von D. E. Ryan[2] auch zur Mikrobestimmung des Metalls. Zur Trennung des Palladiums von Platin muß man den Phenanthrolinniederschlag des Palladiums wieder lösen und dann die Fällung wiederholen. Dies war früher[1] eine umständliche Operation. Sie gelingt jetzt einfach auf Grund der neu festgestellten Tatsache, daß der Palladiumphenanthrolin-Komplex sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure löst und aus der Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure unverändert wieder gefällt werden kann. — Durch Leitfähigkeitsmessungen an wäßrigen Lösungen des Nitrates $PdC_{12}H_8N_2(NO_3)_2$ wurde festgestellt, daß die Verbindung in der Lösung in 3 Ionen zerfällt, nämlich in 2 NO_3-Ionen und in das sehr stabile hydratisierte Komplex-Ion $[PdC_{12}H_8N_2(H_2O)_2^{++}]$.

Palladiummikrobestimmung. In einen 5—10 ml-Mikrobecher, der samt Porzellanfilterstäbchen gewogen wurde, pipettiert man höchstens 5 ml der Chlorid-, Sulfat- oder Nitratlösung, die bis zu 2 mg Palladium enthält, macht die Lösung in Bezug auf konzentrierte Salzsäure 5—10 vol.%ig und setzt 1 ml 0,5%ige wäßrige Phenanthrolinlösung zu. Nach 2stündigem Stehen bei Raumtemperatur filtriert man durch das Porzellanfilterstäbchen, wäscht den Niederschlag 3—4mal mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure (1:49), trocknet 1 Std bei 110° C und wägt als $PdC_{12}H_8N_2Cl_2$.

Trennung des Palladiums von Platin. Den nach früher angegebener Vorschrift[1] erzeugten und im Filtertiegel gewaschenen Niederschlag löst man mit 10—15 ml konzentrierter Schwefelsäure, die man durch den Tiegel laufen läßt. Durch langsamen Zusatz dieser Lösung zu 100 ml 0,1 n Salzsäure wird der Palladiumdichlorid-Komplex wieder ausgefällt, während zuerst mitgefälltes Platin in Lösung bleibt.

---

[1] Ryan, D. E., und P. Fainer: Canad. J. Res. **27**, B, 67 (1949); vgl. diese Z. **130**, 276 (1949/50). — Ryan, D. E.: Canad. J. Res. **27**, B, 938 (1949); vgl. diese Z. **132**, 67 (1951).

[2] Analyst (London) **77**, 46 (1952). College of Science and Technology, London.

Man läßt 2 Std stehen, filtriert, wäscht mit verdünnter Salzsäure (1:49) und behandelt zu Ende wie oben. Die zu untersuchende Probelösung soll nicht mehr als 0,3 mg Platin je ml enthalten, andernfalls löst sich der Palladiumniederschlag nicht mehr vollständig in der Schwefelsäure. H. Zellner.

Zur acidimetrischen Bestimmung von Palladium kann nach F. Burriel und F. Pino[1] das von den Verfassern bereits früher[2] für die Kobaltbestimmung angewendete Prinzip dienen. Die zu untersuchende neutrale Palladiumsalzlösung wird also mit einem Überschuß an 0,1 n KCN-Lösung versetzt und dann mit einem Überschuß an fein gepulvertem Quecksilberoxyd kräftig geschüttelt. Der nicht zur Bildung des Palladiumkomplexes $K_2Pd(CN)_4$ verbrauchte Cyanidrest reagiert mit HgO unter Bildung von OH^--Ionen, die man mit 0,1 n Schwefelsäure gegen Thymolphthalein als Indicator titriert. 1 ml 0,1 n Säure entspricht 1 ml 0,1 n KCN-Lösung. Die Resultate sind auf etwa 0,5% genau. Palladiumsalzlösungen können nicht neutralisiert werden, ohne daß ein Niederschlag auftritt. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, verdampfen die Verfasser die Lösungen auf dem Wasserbad zur Trockne und lösen den Rückstand in der gemessenen Menge 0,1 n KCN-Lösung. Dabei soll nicht zu stark verdünnt werden, um die folgende Umsetzung mit HgO nicht zu verzögern. E. Baertich.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Wasser. Abwasser. *Zum Nachweis und zur Bestimmung von freiem und locker gebundenem Chlor* in Frisch- und Abwasser benutzen I. Nusbaum und P. Skupeko[3] die Umsetzung mit Kaliumcyanid zu Chlorcyan und dessen Reaktion mit Pyridin und einem aromatischen Amin (Benzidin), wobei ein orangefarbenes Produkt entsteht, dessen Konzentration colorimetrisch bestimmt wird. Um neben dem so erhaltenen Gesamtchlor das gebundene reaktionsfähige Chlor zu bestimmen, wird vor der Cyanidzugabe das freie Chlor mit Natriumarsenit zum Chlorid reduziert und danach auf dieselbe Weise der Farbstoff gebildet. *Gesamtchlor.* 10 ml von dem zu untersuchenden Wasser vermischt man in einem Reagensglas mit 1 ml 0,1%iger Kaliumcyanidlösung und schüttelt mit 10 ml n-Butyl- oder Amylalkohol durch. Daneben gibt man 5 ml einer Mischung von 25 ml Pyridin, 2 ml konz. Salzsäure und 73 ml Wasser mit 0,3 ml einer 2%igen wäßrigen Benzidinhydrochloridlösung zusammen, versetzt damit den Ansatz im ersten Reagensglas und schüttelt durch, worauf die Alkoholschicht eine Orangefärbung annimmt, die man nach 10 min colorimetrieren kann (Absorptionsmaximum bei 480 mμ). — *Gebundenes oxydationsfähiges Chlor.* Eine zweite Wasserprobe von 10 ml versetzt man zur Reduktion des freien Chlors mit 0,5 ml 2%iger Natriumarsenitlösung und verfährt weiter wie bei der Bestimmung des Gesamtchlors. Das *freie Chlor* ergibt sich aus der Differenz. — Vergleichslösungen zur Aufstellung einer Eichkurve stellt man sich her, indem man verschiedene Mengen einer Kaliumcyanidlösung mit 1 Mikrogramm CN in 1 ml mit Wasser auf 10 ml verdünnt, 0,1 ml 10%ige Phosphorsäure und elementares Brom

[1] An. Real Soc. espaň. Física Quím., Ser. B, **47**, 261 (1951). Fac. de Ciencias, Consejo Super. de Investig. Cient., Madrid u. Granada.

[2] An. Real Soc. espaň. Física Quím., Ser. B, **46**, 101 (1950); vgl. diese Z. **135**, 445 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1881 (1951). Detroit Sewage Treatment Plant, Detroit, Mich.

bis zur deutlichen Färbung hinzufügt, den Bromüberschuß mit Natriumarsenit reduziert und weiter arbeitet wie bei der Gesamtchlorbestimmung. 1 μg CN ist äquivalent 2,73 μg Cl (entsprechend 1 CN : 2 Cl). Zweckmäßigerweise stellt man die Vergleichslösungen im Bereich von 0,05—1,4 mg Cl/Liter her. — Im Abwasser anwesendes Cyanid oder Thiocyanat stört durch Bildung von Chlorcyan, weshalb eine Blindprobe ohne Zusatz der 0,1%igen Kaliumcyanidlösung anzusetzen und zu berücksichtigen ist. F. Neumann.

Um Nitrat in Wässern, Bodenauszügen usw. mit Hilfe von Phenoldisulfonsäure colorimetrisch zu bestimmen, übergießt F. L. Hahn[1] den Trockenrückstand mit einer Lösung des Reagenses in konz. Schwefelsäure, läßt einige Zeit in der Kälte einwirken, verdünnt, alkalisiert *stark* (Bedingung für gute Proportionalität und Reproduzierbarkeit) mit Kalilauge, die *Äthylendiamintetraessigsäure* enthält, füllt zu einem bekannten Volumen auf und mißt die Farbtiefe der gelben Lösung. Bei Fehlen von Äthylendiamintetraessigsäure entstehen Trübungen oder Niederschläge mit Kalk- oder Magnesiumsalzen (harte Wässer), die die colorimetrische Messung unmöglich machen. R. Lang.

Die Bestimmung von Nitrat im Wasser mit Phenoldisulfonsäure und Alkali hat M. Nussbaum[2] für schnelle Serienanalysen folgendermaßen vereinfacht: Viereckige, in der Höhe von 25 und 50 ml markierte Weithalsflaschen werden mit dem zu untersuchenden Wasser je nach dem vermuteten Nitratgehalt entweder bis zur 25- oder bis zur 50-ml-Marke gefüllt und das Wasser bei 103—105° C völlig verdampft. Nach dem Abkühlen benetzt man den Rückstand mit 2 ml Phenoldisulfonsäurereagens, verdünnt mit Wasser bis zur unteren Marke (25 ml), fügt etwa 3 n Natronlauge bis zur oberen (50 ml) hinzu und vergleicht nach der Farbentwicklung mit beständigen Standards. F. Neumann.

Zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchswertes von Kokereiabwasser benutzt J. A. Shaw[3] die Oxydation der organischen Substanzen mit Chromsäure und erhält dabei Werte, die meist beträchtlich höher liegen als der biochemische Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB 5), aber etwas niedriger sind als die mit Kaliumpermanganat gefundenen Werte. Bei geringem Zeitbedarf (12 min, bei Reihenanalysen weniger) ist die Reproduzierbarkeit von 3—5% verhältnismäßig gut. *Ausführung.* In ein 2,5 × 20 cm großes Reagensglas füllt man 2,5 ml nötigenfalls verdünntes Abwasser, 1 ml einer etwa 0,7%igen wäßrigen Chromsäurelösung von genau bekanntem Gehalt und 20 ml einer Mischung von gleichen Raumteilen 85%iger Orthophosphorsäure und 95%iger Schwefelsäure, schüttelt gut durch und erhitzt 5 min in strömendem Wasserdampf. Nach dem Abkühlen gießt man unter Nachwaschen in 25 ml 0,01 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung, fügt 5 Tropfen Diphenylaminsulfonatindicator hinzu (0,32 g diphenylaminsulfonsaures Barium in 100 ml 10%iger Natriumsulfatlösung auflösen und filtrieren) und titriert das vom Chromsäurerest nicht verbrauchte Ferrosulfat mit 0,01 n Kaliumdichromatlösung zurück. Daneben setzt man einen Blindversuch mit 2,5 ml Wasser an Stelle von Abwasser an. — Spuren von reduzierenden Verunreinigungen in der Phosphorsäure-Schwefelsäure-Mischung beseitigt man durch Zusatz einer kleinen auf dieselbe Weise ermittelten Menge von Chromsäure. F. Neumann.

Die Aluminiumbestimmung mit Aluminon (= Aurintricarbonsäure) wird nach M. Brooke[4] durch die Anwesenheit von Mangan im Gegensatz zu einer Angabe

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 68 (1952). Niza 64, México (Méx.).
[2] Chemist-Analyst **41**, 15 (1952). City of Kingston Labor., Kingston, New York.
[3] Analyt. Chemistry **23**, 1764 (1951). Mellon Inst., Pittsburgh, Pa.
[4] Chemist-Analyst **41**, 9 (1952). P. O. Box 379, Old Ocean, Texas.

in den amerikanischen „Standardmethoden zur Prüfung von Wasser und Abwasser" nicht gestört; denn eine Lösung von 335 mg Mn als $MnCl_2$ im Liter ergab mit dem Reagens gegenüber einem Blindversuch mit reinem Wasser innerhalb von 24 Std keine sichtbare Farbänderung. F. Neumann.

Phenole im Abwasser von Kokereien bestimmt J. A. Shaw[1] bis herab zu sehr kleinen Mengen nach zwei Verfahren, wobei der Bestimmung nötigenfalls (unterhalb 10 mg Phenol pro Liter) eine Konzentrierung durch Ausäthern, Extrahieren der Phenole aus dem Äther mit Natronlauge und stets eine Reinigung durch Wasserdampfdestillation vorausgeht. *Konzentrierung.* Je nach dem Phenolgehalt säuert man bis zu 500 ml Abwasser in einem Schütteltrichter schwach mit n Schwefelsäure an, fügt 3—4 Tropfen 10%ige Cadmiumchloridlösung hinzu, macht mit 0,5 n Natriumbicarbonatlösung wieder schwach alkalisch und schüttelt einmal mit 25% und zweimal mit je 15% Äther bezogen auf die Abwassermenge aus. Aus den vereinigten Ätherlösungen extrahiert man dreimal mit je 10 ml 10%iger Natronlauge die Phenole und verdünnt mit Wasser auf 50 ml. *Reinigung.* Man schaltet zwei aus 20 × 2,5 cm großen Reagensgläsern mit Glasröhren und Gummistopfen hergestellte Waschflaschen hintereinander und füllt in die erste zur Hälfte destilliertes Wasser, in die zweite 10 ml Abwasser bzw. 10 von den 50 ml Phenolkonzentrat in Natronlauge und säuert mit Schwefelsäure schwach an. An das zweite Waschflaschchen schließt man einen kleinen Spiralkühler mit Vorlage an. Beide Gläser stellt man in einen Dampfkasten, wo sie bis nahe an 100° C erwärmt werden, und leitet durch die Gläser einen Luft- oder Stickstoffstrom in einer Menge von rund 50 Liter/Std, der soviel Wasser aus den Gläsern verdunstet, daß sich im Kühler 1—2 Tropfen Kondensat pro Sekunde bilden. In 25 ml Destillat befindet sich praktisch das gesamte Phenol.

Erste Bestimmungsmethode (schnell durchführbar, aber nur für nicht zu kleine Mengen geeignet). Zur Vorprüfung versetzt man 4 ml Destillat mit überschüssigem Bromwasser. Entsteht eine Trübung, so liegen mehr als 30 mg Phenole im Liter Destillat vor und die erste Methode ist anwendbar. In kleinen Reagensgläsern stellt man sich aus einer 0,1%igen Standard-Phenollösung je einige ml einer Verdünnung auf 30 und auf 35 mg Phenol pro Liter her und gibt Bromwasser hinzu. Im ersten Glase entsteht eine eben wahrnehmbare, im zweiten eine starke Trübung. Das Destillat verdünnt man notigenfalls soweit, bis sich mit Bromwasser eine Trübung bildet, die zwischen den Standards mit 30 und 35 mg Phenol/Liter liegt. Der Phenolgehalt des Abwassers läßt sich dann leidlich genau abschätzen.

Zweite Bestimmungsmethode (für sehr niedrige Phenolkonzentrationen). Von einer Standardlösung mit 2,5 mg Phenol pro Liter pipettiert man 2,0, 2,5, 3,0 usw. bis 5,5 ml in 50 ml-Schüttelcylinder ab, verdünnt jeweils auf 50 ml mit Wasser, fügt genau 1 ml 2 n Ammoniakwasser, 0,5 ml 2%ige wäßrige *4-Aminoantipyrinlösung* und 1,0 ml 2%ige Kaliumferricyanidlösung hinzu, wobei man nach jedem Zusatz gründlich durchmischt, und läßt 20 min im Dunkeln stehen. Alle Ansätze müssen einen p_H-Wert von 10,4 ± 0,1 besitzen. In gleicher Weise bereitet man einen Zylinder mit einem solchen Teil von den 25 ml Abwasserdestillat, daß seine Färbung in die Reihe der Standards paßt. Durch Vergleichen der Färbungen kann man den Phenolgehalt bis auf rel. 5—10% abschätzen, wobei der absolute Fehler meist nicht mehr als 0,6 µg Phenol beträgt.

Außer dem einfachsten Phenol geben dieselbe Färbung auch die Kresole und Xylenole. Allein p-Kresol reagiert nicht. — Nicht nur bei sehr geringem Phenolgehalt (unter 10 mg/Liter), sondern auch bei ungewöhnlich hohem Gehalt an dem störenden Thiosulfat im Abwasser muß man zu Anfang die Ätherextraktion anwenden. F. Neumann.

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1788 (1951). Mellon Inst., Pittsburgh, Pa.

Zur Bestimmung von Tetranitropentaerythrit im Wasser verwendet M. T. Golubeva[1] das Nitratreagens Phenoldisulfonsäure. 20—50 ml Wasser werden 3mal mit (10, 10 und 5 ml) Chloroform ausgezogen, die Auszüge 3—4mal mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird dann verdampft, der Rückstand mit 1 ml Phenoldisulfosäurereagens verrieben und 10 min stehen gelassen. Man gibt danach 10 ml Wasser und 10 ml 10%ige Ammoniaklösung zu und überführt das Gemisch in einen 100 ml-Meßkolben. Die entstandene Färbung wird im Photocolorimeter mit einer Standardlösung verglichen. Zur Herstellung der Standardlösung werden 0,1—1 ml Kaliumnitratlösung (1 ml = 0,1 mg Stickstoff) eingedampft und der Rückstand mit Phenoldisulfonsäurereagens behandelt. Der Tetranitropentaerythritgehalt im Wasser (mg/l) errechnet sich nach der Formel $X = \frac{0{,}1 \cdot n \cdot 5{,}6 \cdot 1000}{r}$, wo 0,1 = Konzentration der Standardlösung in mg N in 1 ml; n = ml Standardlösung; 5,6 = Umrechnungsfaktor von Stickstoff in Tetranitropentaerythrit; r ml Wasser sind. — Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 1—0,5 mg/Liter.

A. Trofimow.

Bei der Wasserbestimmung mittels des Karl Fischer-Reagenses[2] ist nach E. Fischer[3] eine Lösung von Methylenblau in absolutem Methanol oder Pyridin als visueller Indicator anwendbar. Die zu titrierende Lösung wird damit sehr rasch grün, kurz vor dem Endpunkt dunkelgrün und unmittelbar nach Überschreitung des Endpunktes dichroitisch: in der Aufsicht ist sie dann dunkelgrün, im durchfallenden Licht erscheint sie bordeauxrot. Die Farbänderung ist reversibel. Die Eigenfärbung der Probe beeinflußt zwar etwas die Beobachtung, jedoch ist der optimale Zusatz leicht durch Probieren zu ermitteln. Die Methode kann an Stelle der elektrometrischen Endpunktsbestimmung verwendet werden. W. Gottwald.

Um bei der Bestimmung kleinster Eisenmengen in Reinkupfer Störungen zu vermeiden verfährt A. Gottlieb[4] in der Weise, daß er in Kupfertetramminlösung eine Fällung von zugesetztem Aluminium erzeugt, durch die alle Eisenverunreinigungen mitgerissen werden. Nach Filtrieren und Aufschließen des Niederschlags mit Pyrosulfatschmelze bestimmt man Eisen in der Lösung unter Zusatz von Weinsäure und Cyanid colorimetrisch mit Phenanthrolinlösung[5] und liest an Hand einer Eichkurve die μg Fe/ml ab.

Verfahren. Ungefähr 1 g Kupfer löst man mit 15 ml Salpetersäure (1:1) und bringt im Meßkolben auf 100 ml. Einen gemessenen Anteil davon versetzt man in einem 150 ml-Becherglase mit 3 ml Aluminiumlösung (8,953 g Chlorhydrat + 10 ml konzentrierte Salzsäure zu 1 l gelöst), 0,2—0,3 g Ammoniumnitrat und Ammoniak, bis die blaue Kupfertetramminfarbe erreicht ist. Nach kurzem Aufkochen filtriert man, wäscht 2—3mal mit ammoniak- und ammoniumnitrathaltigem Wasser, verascht Filter mit Inhalt und schmelzt im Platintiegel mit 0,2 g Kaliumpyrosulfat. Man löst mit etwas Salzsäure und füllt im Meßkolben auf 100 ml auf. Die eine Hälfte benützt man für die Blindprobe. Zu den anderen 50 ml pipettiert man in einem zweiten 100 ml-Meßkolben 5 ml frisch bereitete 5%ige Natriumsulfitlösung, 5 ml Pufferlösung p_H 5,3 (272,14 g Natriumacetat + 30,6 g Eisessig im Liter) sowie 3 ml 1%ige wäßrige o-Phenanthrolinlösung. Dazu fügt man nach 2 min 2 ml 10%ige Weinsäurelösung, 1 ml 10%ige Natriumcyanidlösung und konzentriertes Ammoniak bis

[1] Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätsw.) **1952**, H. 5, 47. [Russisch.]

[2] K. Fischer, Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1936).

[3] Angew. Chem. **64**, 592 (1952). Univ. Mainz.

[4] Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 176 (1952). Techn. Hochschule Graz.

[5] Vgl. Gottlieb, A., Mikrochemie **35**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 155 (1951/52).

zur Auflösung der Trübung. Nach Auffüllen zur Marke mißt man im LANGE-Colorimeter mit Blaufilter BG 5. Von dem gefundenen Eisenwert ist der Eisengehalt der Reagenzien abzuziehen. H. ZELLNER.

Die Borbestimmung in borhaltigen Legierungen wird von G. H. BUSH und D. G. HIGGS[1] wie folgt durchgeführt: Von den bei der Titration der Borsäure störenden Metallen werden Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode abgeschieden (Verfahren von N. TSCHISCHEWSKI[2]), Molybdän wird durch Fällung als Sulfid entfernt. In Anwesenheit von größeren Mengen Aluminium, Titan usw. (die elektrolytisch nicht abgeschieden werden), ist das Verfahren nicht anwendbar. Zur Durchführung der Elektrolyse benutzen die Verfasser eine mit Wasserkühlung versehene Quecksilberkathodenzelle. Die Endpunktbestimmung bei der Titration der Mannitborsäure erfolgt potentiometrisch. Die Genauigkeit der Methode beträgt ungefähr 1,4% bei einem Borgehalt von 0,27 bis 4,30%.

Die zu untersuchende Probe (bei Eisenlegierungen nicht mehr als 2 g) wird in einen 400 ml-ERLENMEYER-Kolben eingewogen, der mit einem Rückflußkühler versehen wird. Durch den Rückflußkühler läßt man 20 ml Schwefelsäure (1 + 3), dann 10 ml Perhydrol einfließen und erhitzt nach dem Nachlassen der heftigen Anfangsreaktion vorsichtig zum Kochen, um den H_2O_2-Überschuß zu zersetzen. Ein verbleibender Rückstand wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen, geglüht, mit wenig Schmelzmischung aufgeschlossen und die Schmelze in der ursprünglichen, schwefelsauren Lösung gelöst. Die gekühlte Lösung wird in der Quecksilberkathodenzelle (enthaltend 50 ml Hg) mit 20%iger Natronlauge versetzt, bis sich ein gebildeter Niederschlag gerade noch löst. Durch häufigen Zusatz von Natronlauge während der Elektrolyse (4 Amp., 12 V) wird die gebildete Säure neutralisiert. Die nach dem Farbloswerden noch 30 min elektrolysierte Lösung wird in einen 1 Liter-ERLENMEYER-Kolben abgehebert und die Zelle mit 5mal 30 ml destilliertem Wasser ausgewaschen, das Endvolumen soll ca. 350 ml betragen. Die gegen Lackmus nur noch schwach saure Lösung wird am Rückflußkühler 10—15 min lang gekocht, nach dem Abkühlen in einem 600 ml-Becherglas mit CO_2-freiem destilliertem Wasser auf 400 ml verdünnt, auf p_H 4 eingestellt und mit 0,1 n Natronlauge potentiometrisch titriert. Der Laugeverbrauch bis zum Wendepunkt der Titrationskurve entspricht der freien Mineralsäure. Man versetzt mit 5 g Mannit und setzt die Titration fort. Die bis zum nächsten Maximum der p_H-Änderung verbrauchte Laugemenge ist äquivalent der vorhandenen Menge Bor. Ein Blindversuch mit einer borfreien Metallprobe ist ebenfalls durchzuführen. — *Bestimmung von Bor in borhaltigem Molybdän:* 2 g der Probe werden am Rückflußkühler mit 20 ml Königswasser gelöst. Wenn notwendig, erfolgt von Zeit zu Zeit Zusatz von wenig Salpetersäure. Ein verbleibender Rückstand wird wie bereits beschrieben verarbeitet. Die Lösung wird mit 20%iger Natronlauge neutralisiert, mit 5 ml der Lauge im Überschuß versetzt und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Hierauf neutralisiert man mit Schwefelsäure (1 + 3), gibt 5 ml Schwefelsäure im Überschuß zu und erhitzt am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen füllt man auf 500 ml auf, filtriert, überführt 250 ml des Filtrats in einen 1 Liter-ERLENMEYER-Kolben, setzt solange Bromwasser zu, bis eine leicht gelbe Farbe bestehen bleibt, kocht am Rückflußkühler bis zur Farblosigkeit, überträgt die Lösung in ein 600 ml-Becherglas, verdünnt auf 400 ml und führt die Titration wie oben beschrieben durch. H. SCHMIDT.

[1] Analyst (Lond.) **76**, 683 (1951). Ministry of Supply, Armament Res. Estab., Fort Halstead, Sevenoaks, Kent.

[2] N. TSCHISCHEWSKI, Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **18**, 607 (1926); vgl. diese Z. **70**, 470 (1927).

Eisen, Stahl. *Zur Bestimmung von Stickstoff in legierten Stählen und Ferrolegierungen* verfeinern P. ROQUET und M. OLETTE[1] das Verfahren von P. KLINGER[2] dadurch, daß sie das mit Na_2O_2 entstandene Gasgemisch nicht im ORSAT-Apparat, sondern nach dem Halbmikroverfahren von L.K. NASH[3] analysieren. Der Apparat von ROQUET und OLETTE (Abb. 1) besteht also aus dem Reaktionsteil nach KLINGER (links) und dem Analysenteil nach NASH (rechts). Bei der Umsetzung mit Na_2O_2 arbeitet man im wesentlichen nach KLINGER. Stähle und Ferrolegierungen mit 0,02% und mehr Stickstoff werden also unmittelbar untersucht (die Einwaagen betragen 500 mg bei niedrigem, 50 mg bei hohem N_2-Gehalt). Von stickstoffarmen Proben bis 0,003%

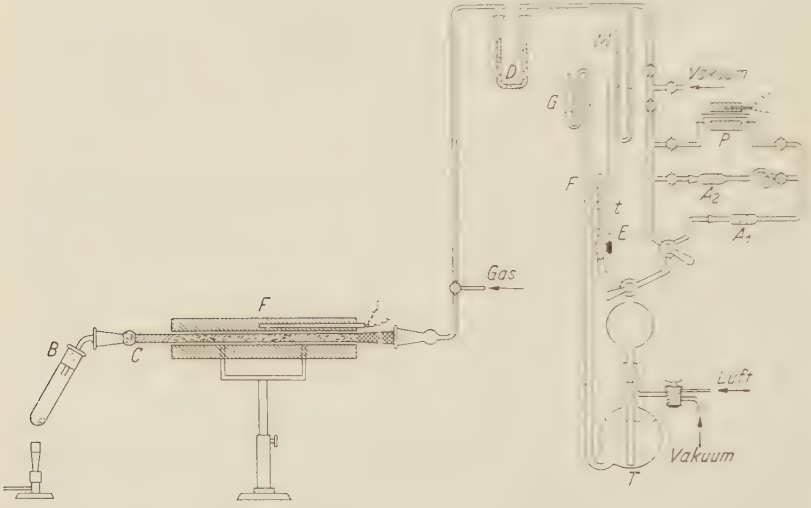

Abb. 1. Apparat zur Stickstoffbestimmung im Stahl und in Ferrolegierungen nach ROQUET und OLETTE. *B* Reaktionsrohr, *C* Rohr mit Cu-Draht, *D* Trockenrohr mit Anhydron, *W* Manometer, A_1 Anhydron-Rohr, A_2 Ascarit-Rohr, *P* Rohr mit Platinkontakt, *T* Töplerpumpe, *E* Meßrohr, *F* Manometer, *G* Überlauf, *t* Thermometer.

Stickstoff herunter werden größere Einwaagen (bis zu 10 g) zunächst mit 50 ml Schwefelsäure (1:4) behandelt und nur der unlösliche Rückstand wird nach den Na_2O_2-Verfahren weiter untersucht. (In dem sauren Filtrat erfolgt die Bestimmung des Stickstoffrestes nach KEMPF und ABRESCH.) Das beim Schmelzen mit Na_2O_2 im Pyrexrohr *B* entstandene Gasgemisch wird zur vollständigen Befreiung von Sauerstoff mit Hilfe der TOPLER-Pumpe *T* durch das mit Kupferdrahtstückchen gefüllte, auf 500° C erhitzte Rohr *C* wiederholt hin und her geleitet. Der im U-Rohr *D* getrocknete Gasrest wird durch entsprechende Betätigung der TÖPLER-Pumpe in dem Meßrohr *E* gesammelt. Zur Mengenbestimmung drückt man das Gas so weit zusammen, daß die Niveaudifferenz des Quecksilbers in *F* und *E* zwischen 100 und 150 mm Hg liegt. Die Ablesung erfolgt auf 0,1 mm genau. Die zugehörige Temperatur wird an dem Thermometer *t* auf wenigstens 0,1° C genau festgestellt. Die Volumenkalibrierung im Rohr *E* (10 ml Inhalt) ist auf etwa 0,001 ml genau (Ablesung mit Kathetometer). Nach der Ablesung bestimmt man in dem Gas etwa

[1] Rev. Métallurgie **49**, 221 (1952).
[2] Arch. Eisenhüttenwes. **5**, 29 (1931); vgl. diese Z. **88**, 51 (1932).
[3] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **18**, 505 (1946).

vorhandenes CO_2 durch Absorption mit Ascarit in A_2. Die weitere Analyse (Ermittlung von Spuren H_2, CO, eventuell noch vorhandenem Sauerstoff) erfolgt durch Verbrennung über dem auf 450° C erhitzten Platinkontakt P und darauf folgende Absorption des entstandenen Wassers und Kohlendioxyds in A_1 (Anhydron) und A_2 (Ascarit). Der verbleibende Gasrest ist Stickstoff, der endgültig gemessen wird.

Das Verfahren gibt bei der Stickstoffbestimmung im Borstahl dieselben Werte wie das Lösungsverfahren. Bei Titanstählen, besonders aber bei Ferrolegierungen (Ferro-silicium, -chrom, -vanadin, -niob, -titan) ist es dem nassen Verfahren bedeutend überlegen. Die Analysenergebnisse sind auf etwa 2—3% (relativ) genau, die Analysendauer beträgt 5—5½ Std. H. Zellner.

Für die Aluminiumbestimmung im Stahl beschreiben M. Aven und H. Freiser[1] eine Trennungsmethode des Eisens von den anderen Bestandteilen des Stahles durch *Ausschütteln des Eisenthiocyanat-Komplexes mit n-Butylphosphat*[2]. Die optimalen Arbeitsbedingungen werden ermittelt. Das Verhältnis Eisen zu Thiocyanat muß etwa 1:6 sein; der p_H-Wert der Lösung soll bei etwa 1 liegen. *Al-Bestimmung im Stahl.* 3—4 g Stahl werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, etwa vorhandener Rückstand wird abfiltriert und zum Filtrat werden 50 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd zur Oxydation des Eisens zugefügt. Man gibt Ammoniak (1:1) bis zur bleibenden Trübung zu, die man mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure wieder löst. Diese Lösung mischt man in einem 500 ml-Scheidetrichter mit einer Lösung von etwa 20 g Kaliumrhodanid und 10 g Ammoniumsulfat, bringt auf etwa 200 ml und schüttelt mit 100 ml n-Butylphosphat kräftig aus. Nach Trennung der Phasen läßt man die wäßrige Schicht ab und wäscht die Wand des Scheidetrichters 2—3mal mit Ammoniumsulfatlösung. Die Extraktion wird nach neuem Zusatz von 5 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd mit 50 ml Extraktionsmittel wiederholt. Man filtriert die wäßrigen Lösungen und Waschwässer, versetzt das Filtrat mit 10 ml konz. Schwefelsäure, verdampft bis zum Rauchen und setzt das Abrauchen mindestens 10 min fort, um alle Reste von Phosphorsäure (aus dem Butylphosphat) zu entfernen. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit verdünnter Natronlauge, gießt dann in starke Natronlauge, die eine geringe Menge Wasserstoffperoxyd enthält, vervollständigt die Fällung der nicht extrahierten Eisenspuren durch Kochen und filtriert. — Das Filtrat wird mit Salzsäure gegen Methylrot neutralisiert, nach Zugabe von 1 g Diammoniumphosphat zum Sieden erhitzt und nach weiterer Zugabe von Ammoniumacetat 5 min im Sieden erhalten. Man läßt das Aluminiumphosphat mehrere Stunden absetzen, filtriert, wäscht, verascht und glüht bis zum konstanten Gewicht. Die Beleganalysen von 2 Stahlproben zeigen gut stimmende Aluminiumwerte. H. Pohl.

Für die photometrische Bestimmung von Aluminium in Zink und Stahl empfehlen L. C. Ikenberry und A. Thomas[3] die Anwendung der Eriochromcyanin R-Methode[4], für welche die besten Bedingungen neu festgestellt werden. 0,002—0,10% säurelösliches Aluminium können so in kurzer Zeit bestimmt werden. Unter 0,06% Al ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr gut, bei höheren Gehalten zufriedenstellend, ebenfalls zufriedenstellend die Übereinstimmung zwischen der photometrischen und der gravimetrischen Methode. Verunreinigungen oder Legierungsbestandteile in Zink wie Blei, Cadmium, Zinn und Eisen stören nicht, jedoch

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 412 (1952). Univ. Pittsburgh (USA).

[2] A. F. Clifford, W. M. Jack und R. N. Lewis (Abstracts of Papers, 118 th Amer. Chem. Soc. Convention, Sept. 1950) verwendeten das Extraktionsverfahren bereits in der qualitativen Analyse.

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1806 (1951). Armco Steel Corp., Middletown, Ohio.

[4] Vgl. F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg, diese Z. **96**, 91 (1934).

darf das Verhältnis Fe^{II}:Al nicht 25:1 übersteigen. Bei Stahlanalysen entfernt eine Isopropyläthertrennung, gefolgt von einer Kupferrontrennung alle störenden Elemente.

Bestimmung von Aluminium in Zink. Man löst 1 g Probe in 15 ml Salzsäure (1:1), filtriert in einen 200 ml-Meßkolben, wäscht mit kaltem Wasser und füllt zur Marke auf. 5 ml (bei 0,08—0,24% Al) oder 10 ml (bei 0,025—0,08% Al) werden in einem 200 ml-Meßkolben auf 100—150 ml mit Wasser verdünnt und mit 5 ml 0,1%iger wäßriger Eriochromcyanin R-Lösung versetzt. Nach 5—7 minutigem Stehen fügt man 15 ml Pufferlösung (40%ige $NaC_2H_3O_2 \cdot 3\,H_2O$-Lösung), bei Verwendung von 5 ml bzw. 20 ml Pufferlösung bei 10 ml, zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und photometriert innerhalb 5 min bei 530 mμ. Die Eichkurve wird auf dem gleichen Wege hergestellt durch Zusatz verschiedener Mengen Al zu reinem Zink. Für sehr geringe Mengen Al (< 0,025%) verwendet man eine 2 g Probe, löst in 15 ml Salzsäure (1:1), verdünnt auf 200 ml und verfährt mit 25 ml genau wie bereits beschrieben, verwendet jedoch 35 ml Pufferlösung. Für diese Mengen Al ist eine besondere Eichkurve herzustellen, da die Farbintensität durch die größere Menge Pufferlösung herabgesetzt wird.

Bestimmung von Al in Stahl. Man löst 2 g Stahl in 40 ml Salzsäure (1:1), filtriert unter Verwendung von Filterbrei um säureunlösliches Aluminium (Al_2O_3) zurückzuhalten und wäscht 5—6mal mit heißer verdünnter Salzsäure (1:9). Der Rückstand wird verworfen. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, Eisen durch tropfenweisen Zusatz von konz. Salpetersäure oxydiert und die Lösung auf 15—25 ml eingeengt. Die eingeengte Lösung wird in einen 250 ml Scheidetrichter gegossen, das Becherglas mit 25 ml Salzsäure (2:1) und 60 ml Isopropyläther ausgespült. Man mischt vorsichtig, schüttelt dann 1 min und zieht nach erfolgter Trennung der Schichten die untere saure Schicht in das ursprünglich gebrauchte Becherglas ab. Der Ätherextrakt im Scheidetrichter wird nochmals mit 10 ml Salzsäure (2:1) geschüttelt, und die untere Schicht mit der Lösung im Becherglas vereinigt. Der Ätherextrakt wird verworfen. Die vereinigten sauren Lösungen werden zum Austreiben des Äthers schwach erhitzt. Nach Zusatz von 10—15 ml Bromwasser kocht man 2—3 min, verdünnt mit kaltem Wasser auf 150—200 ml, kühlt auf unter 15° C und fällt mit 3—10 ml Kupferronlösung (6 g je 100 ml Wasser). Nach mindestens 5 min Stehen filtriert man durch ein Filter mit Filterbrei, wäscht 3—4mal mit kaltem Wasser, engt das Filtrat auf weniger als 100 ml ein und erhitzt mit 5—10 ml konz. Salpetersäure und 5 ml 70—72%iger Perchlorsäure bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen. Man deckt mit einem Uhrglas ab, erhitzt noch 1—2 min, kühlt ab, setzt 50 ml Wasser zu und kocht bis zur restlosen Entfernung von Chlor. Hierauf füllt man in einem 200 ml-Meßkolben bis zur Marke auf. 5 ml (bei 0,06—0,12% Al) oder 10 ml (bei 0,02—0,06% Al) oder 25 ml (bei 0,002—0,020% Al) werden in einen 200 ml-Meßkolben abpipettiert und, wie bei der Zinkmethode beschrieben, weiterbehandelt. Bei 5 ml werden 10 ml, bei 10 ml 15 ml und bei 25 ml 35 ml Pufferlösung verwendet. 2 Eichkurven sind notwendig, eine für 5 und 10 ml, eine für 25 ml. Diese Kurven werden erhalten durch Zugabe von verschiedenen Mengen Standardaluminiumlösung zu 5, 10 und 25 ml einer verdünnten (4:200) Perchlorsäurelösung und Entwicklung der Farbe in der oben beschriebenen Weise. H. Schmidt.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Titan neben Vanadin in Stählen eignet sich nach R. Rosotte und E. Jaudon[1] die Reaktion mit *Chromotropsäure*. Der Titankomplex hat ein Absorptionsmaximum bei 460 mμ. Die Messung kann mit Filter Wratten Nr. 47 oder entsprechenden Filtern ausgeführt werden. Als gün-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 149 (1952). Inst. de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.

stigster p_H-Bereich wurde 3,1 — 0,1 gefunden, der mit 10 ml Pufferlösung (0,1 Mole Ameisensäure — 0,4 Mole Natriumformiat im Liter) auf 50 ml Meßvolumen eingestellt wird. Die zu untersuchenden Lösungen sollen 10 ml 10% Ammoniumsulfatlösung in einem Volumen von 50 ml enthalten. Das Beersche Gesetz wird im Konzentrationsbereich 10 — 60 µg Ti in 50 ml Lösung befolgt. Das störende Eisen wird vor der Bestimmung durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode entfernt. Vanadium hat keinen Einfluß. *Reagenslösung.* Um ein farbloses Reagens zu erhalten, filtriert man eine Lösung von 1,5 g des käuflichen Natriumsalzes der Chromotropsäure durch einen Glasfiltertiegel mit einer 10 mm hohen Schicht von Aluminiumoxyd (für chromatographische Zwecke), fügt zum Filtrat etwa 2—3 mg Natriumsulfit und füllt auf 50 ml auf. *Ausführung der Bestimmung.* Man löst 0,5 g Stahl in 20 ml Schwefelsäure (1:4), oxydiert mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure und raucht ab. Nach dem Abkühlen und Verdünnen auf etwa 30 ml filtriert man die Kieselsäure ab, wascht und elektrolysiert das höchstens 40 ml betragende Filtrat an der Quecksilberkathode. Die verbleibende Lösung füllt man nach Zufügen von 10 ml Ammoniak (D 0,92) auf 100 ml auf und bringt einen entsprechenden Teil (maximal 60 µg Ti) in einen 50 ml-Meßkolben. Man setzt 2 ml Reagenslösung und 10 ml Pufferlösung zu und bringt durch tropfenweisen Zusatz von 10%igem Ammoniak auf p_H 3 — 3,2 (Farbumschlag von Bromphenolblau, Kontrolle mit p_H-Meter). Nach dem Auffüllen auf 50 ml mißt man wie oben angegeben. Die Eichkurve von 10 — 60 µg Titan ist täglich neu herzustellen (Ti-Lösung + 2 ml Reagenslösung — 10 ml Pufferlösung + 10 ml 10%ige Ammoniumsulfatlösung). Bei 7 Bestimmungen in einem Stahl betrug die Streuung 0,16 ± 0,02% Ti. Die untere Erfassungsgrenze liegt bei 0,2 µg Ti/ml. H. Pohl.

Für die quantitative Bestimmung von Mangan und Chrom im Stahl empfehlen Beatriz E. Lavigne und A. H. Guerrero[1] an Stelle des bisher üblichen Verfahrens die Manganbestimmung durch Titration der mit Persulfat-Silbernitrat oxydierten Lösung mit arseniger Säure vorzunehmen (A.S.T.M.-Methode) und Chrom in der zurückbleibenden Lösung nach einer abgeänderten Technik von Mal'cev und Temirenko[2] colorimetrisch zu bestimmen. Der Chromgehalt des Stahls muß unter 3,5% Cr liegen. Man löst 0,25 g Stahl in 15 ml Mischsäure (100 ml konz. Schwefelsäure, 125 ml konz. Phosphorsäure, 250 ml konz. Salpetersäure, 525 ml Wasser), verdünnt mit 50 ml heißem Wasser, fügt 5 ml 8‰ige $AgNO_3$-Lösung und 5 ml 25%ige, frisch hergestellte $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung zu, erhitzt 1 — 1½ min, kühlt, gibt 37,5 ml H_2O zu und titriert mit Arsenitlösung bis zum Verschwinden der violetten Farbe. Beim 4 min langen Wiedererhitzen erscheint die violette Farbe wieder, worauf man mit Arsenitlösung bis zur Gelbfärbung weitertitriert. Die Arsenitlösung wird hergestellt durch Lösen von 15 g As_2O_3 + 45 g Na_2CO_3 zu 1 l und neuerliches Verdünnen von 8 ml dieser Lösung zu 1 l. Der Titer wird mit Stahl von bekanntem Mangangehalt gestellt. — Zur Chrombestimmung bringt man die austitrierte gekühlte Lösung im Meßkolben auf 250 ml und entnimmt je nach Chromgehalt aliquote Teile von 5, 10 oder 50 ml. Man versetzt mit 5 ml 1:12 verdünnter Phosphorsäure, verdünnt eventuell mit Wasser und gibt dann 10 ml Diphenylcarbazidlösung zu (0,15 g in 5 ml Äthylalkohol gelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt). Nach dem Ergänzen mit Wasser auf 100 ml mißt man die Farbe im lichtelektrischen Colorimeter bei 550 mµ gegen die gleichartig hergestellte Lösung eines chromfreien Stahls. Die Eichkurve wird ebenfalls mit einem chromfreien Stahl unter Zusatz bekannter Chrommengen gewonnen. E. Baertich.

[1] An. Asoc. quím. argent. **39**, 18 (1951). Facultad de Ciencas exactas, Fis. y Natur., Buenos Aires.

[2] Zavodskaja Labor. (Betriebslab.) **10**, 357 (1941); vgl. Chem. Abstr. **1941**, 7313.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Kobalt in Schnelldrehstählen empfiehlt M. Jean[1] zwei verschiedene Reagenzien, nämlich das *Isonitroso-malonyl-guanidin* (dessen Darstellung angegeben wird) und das bekannte *Trilon B* (*Komplexon, Äthylendiamintetraacetat*). Beide Reagenzien eignen sich zur direkten Bestimmung im Stahl ohne vorhergehende Trennungen für Kobaltgehalte zwischen 2 und 12%. Die Eichkurven verlaufen gradlinig. Bei kleineren Kobaltgehalten sind Eisen und die anderen Begleitmetalle zunächst durch Fällung mit Zinkoxyd zu entfernen. — *Bestimmung mit Isonitrosomalonylguanidin.* Eine Probe von 0,100 g löst man mit 10 ml Spekker-Säure [150 ml Schwefelsäure (D 1,83) zusammen mit 150 ml Phosphorsäure (D 1,70), verdünnt man mit Wasser zu 1 l] und oxydiert mit 5 ml Salpetersäure (D 1,20). Man erwärmt und vertreibt die nitrosen Gase bis Schwefelsäuredämpfe auftreten, worauf man abkühlt und die Lösung in einem Meßkolben mit Wasser auf 250 ml auffüllt. Davon nimmt man zwei Anteile von je 10 ml in zwei weitere 250 ml Meßkolben ab. Den einen Teil versetzt man mit 10 ml Reagens (0,2%ige wäßrige Lösung von Isonitroso-malonyl-guanidin) sowie mit 10 ml Ammoniumacetatlösung (500 g Liter), 20 ml Ammoniumphosphatlösung (100 g/Liter) und sodann 10 ml Salpetersäure (D 1,33). Den zweiten Anteil bereitet man ebenso, jedoch ohne Reagens, als Blindprobe. Mit Wasser füllt man zur Marke auf und mißt die Absorption der blauvioletten Lösung photometrisch in 5 cm-Küvetten bei 460 mμ. Zu Vergleichsproben benützt man Stahlsorten mit bekannten Eisen- und Kobaltgehalten. Eine Entfernung von Eisen ist nicht nötig. *Komplexon-(Trilon B)-methode.* Eine Probe von 0,5 g löst man mit 20 ml der Spekker-Säure und oxydiert mit 5 ml Salpetersäure (D 1,33). Wie zuvor vertreibt man die nitrosen Dämpfe und ergänzt mit Wasser in einem Meßkolben zu 100 ml. Zwei Anteile von je 10 ml pipettiert man in zwei 100 ml-Pyrexbecher. Zum ersten Anteil fügt man 20 ml Ammoniumoxalatlösung (50 g/Liter), 5 ml Natriumfluoridlösung (50 g/Liter), 5 ml Phosphorsäure (D 1,70 verdünnt 1:10), 10 ml Boraxlösung (30 g/Liter), 10 ml Trilon B-Lösung (50 g/Liter) sowie 0,5 ml Wasserstoffperoxydlösung (11 Vol%ig) und erwärmt bis zum Sieden. Nach Abkühlen füllt man auf 100 ml auf. Den zweiten Anteil, der als Blindprobe dient, behandelt man ebenso nur ohne Trilon B. Man mißt die Rosafärbung im Photometer in 2 cm-Küvetten bei 546 mμ nach einer Vergleichskurve mit Kobaltlösungen bekannten Gehaltes.

H. Zellner.

J. P. Mehlig und B. J. Newby[2] beschreiben ein *spektrophotometrisches Verfahren der Nickelbestimmung im Stahl mit Kaliumdithiooxalat* nach vorhergehender Abtrennung des Nickels mit Dimethylglyoxim. *Ausführung:* Die Einwaage (bis 1% Ni ~ 3 g, bis 3% ~ 1 g, bis 6% ~ 0,5 g, über 6% ~ 0,25 g) wird bis zur Fällung und Filtration des Nickeldimethylglyoxims nach der Methode von Lundell, Hoffman und Bright[3] behandelt. Hierauf löst man den Niederschlag durch den Gooch-Tiegel mit konzentrierter Salpetersäure unter Saugen in ein Becherglas, wäscht mit heißem Wasser nach, verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt mit 2–3 ml konzentrierter Salpetersäure auf und wiederholt das Eindampfen, um alles Dimethylglyoxim zu zerstören. Die Salpetersäure wurde anschließend durch wiederholtes Eindampfen unter Zugabe von jeweils einigen ml Wasser entfernt, worauf man den Rückstand mit 10 ml Wasser aufnimmt und in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke auffüllt. Von der Lösung pipettiert man 1—10 ml (je nach Ni-Gehalt) in einen 50 ml-Meßkolben, versetzt mit 3 ml Kaliumdithiooxalatlösung (20 mg in 20 ml Wasser lösen; Lösung nur 1 Std haltbar!) und etwa 0,04 ml 6 m Salzsäure,

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 278 (1952).

[2] Chemist-Analyst **41**, 28 (1952). Oregon State Coll., Corvallis, Or.

[3] Chemical Analysis of Iron and Steel, J. Wiley & Sons, New York, S. 281 (1931).

füllt zur Marke auf und mißt mit Grünfilter (500 mμ) in einer 10 mm-Küvette gegen einen Blindansatz. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Nickeltestlösung (1—7 mg Ni/l) unter den gleichen Bedingungen gewonnen. Die Färbung gehorcht bis 7 mg/l Ni dem LAMBERT-BEERschen Gesetz. Sie entwickelt sich sofort nach Reagenszugabe und ist 2 Std konstant. Wenn mehr als 4 ml Reagens im Überschuß verwendet werden, bildet sich rasch eine Trübung. Bei Erhöhung des Säuregrades verblaßt die Färbung ebenfalls schnell unter Eintrübung. Zahlreiche Metalle beeinträchtigen die Dithiooxalatreaktion. Durch Fällung des Nickels mit Dimethylglyoxim in tartrathaltiger Lösung wird aber die Störung durch alle im Stahl vorkommende Elemente beseitigt. Beleganalysen mit Standard-Stahl-Proben zeigen einen maximalen Fehler von ± 2% gegenüber den gravimetrisch und spektrophotometrisch nach der Ammoniak-Methode ermittelten Werten. H. POHL.

Für die Bestimmung der oxydischen Einschlüsse im Stahl, die als Rückstände bei der Stahlchlorierung anfallen, beschreiben S. GREENFIELD und L. E. SPARROW[1] ein absorptiometrisches Verfahren. Man erhitzt den Rückstand im Platintiegel auf etwa 1000° C, schließt danach mit etwa 0,5 g Natriumhydrogensulfat auf, laugt mit wenig Wasser aus und filtriert in einen 100 ml-Meßkolben. Der Filterrückstand wird mit wenig Wasser ausgewaschen, wieder im Platintiegel verascht und mit etwa 0,5 g Na_2CO_3 aufgeschlossen. Die Schmelze wird dann mit 60 ml 14%iger Schwefelsäure ausgelaugt, zur Lösung im Meßkolben zugegeben und bei 20° C aufgefüllt (Stammlösung). Ein Blindansatz mit sämtlichen verwendeten Chemikalien und Filtern wird parallel durchgeführt. Zu den Messungen diente ein SPEKKER-Absorptiometer mit Quecksilberlampe. *SiO_2-Bestimmung:* Man erhitzt 20 ml Stammlösung in einem 50 ml-Meßkolben und oxydiert tropfenweise mit 2%iger Kaliumpermanganatlösung, bis ein deutlicher Niederschlag entsteht, den man mit 2%igem Wasserstoffperoxyd zum Verschwinden bringt. Nach dem Aufkochen und Wiederabkühlen füllt man zur Marke auf und entnimmt zweimal 10 ml in zwei 50 ml-Meßkolben. Zur *Meß*lösung fügt man 10 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung, läßt 20 min bei 20 ± 2° C stehen, setzt 20 ml 2%ige Oxalsäurelösung und nach 5 min 5 ml 2%ige Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zu und füllt zur Marke auf. Zur *Kompensations*lösung in dem zweiten Kolben kommen 20 ml 2%ige Oxalsäurelösung, 10 ml Ammoniummolybdatlösung, 5 ml Eisenlösung. Man schüttelt nach jeder Zugabe um und füllt dann auf. Die blaue Meßlösung wird gegen die Kompensationslösung in 4 cm-Küvetten bei Gelbfilter (Ilford 606 + H. 503) gemessen. Die Eichkurve wird mit gravimetrisch bestimmter Silicatlösung und Grundlösung (70 ml Schwefelsäure [1:9] mit Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxyd wie beschrieben behandeln und auf 250 ml auffüllen) aufgestellt, indem man 5mal 10 ml der Grundlösung und 0—4,0 ml Siliciumtestlösung (1 ml = 0,04 mg SiO_2) wie angegeben behandelt und mißt. Die Eichkurve ist von 0—0,6 mg SiO_2 in 20 ml Stammlösung auf 50 ml gradlinig. *MnO-Bestimmung:* Man erhitzt je 20 ml Stammlösung und 20 ml Blindlösung mit 15 ml Phosphorschwefelsäure [260 ml H_2SO_4 (1,84) und 350 ml H_3PO_4 (1,75) — H_2O auf 1 l] im 100 ml-Meßkolben zum Sieden, oxydiert tropfenweise mit konz. Salpetersäure, verkocht die Stickoxyde, gibt 10 ml 5%ige Kaliumperjodatlösung zu, kocht weitere 7 min und füllt nach dem Abkühlen auf und mißt in 4 cm-Küvette bei Grünfilter (Ilford 605) gegen die Blindlösung. Die Eichkurve ist von 0—0,6 mg MnO in 20 ml Stammlösung auf 50 ml Meßvolumen gradlinig. *FeO- und Al_2O_3-Bestimmung:* Man entnimmt von der Stammlösung soviel, daß nicht mehr als 0,1 mg Al_2O_3 und 0,16 mg FeO + Al_2O_3 enthalten sind und verarbeitet das gleiche Volumen vom Blindansatz. Man versetzt mit 2 g Ammoniumchlorid, verdünnt auf 50 ml, oxydiert heiß mit einigen Tropfen konz. Salpeter-

[1] Metallurgia (Manchr.) **45**, 263, 270 (1952). G.K.N. Group Research Laboratory.

säure, fällt wie üblich mit Ammoniak, wäscht mit heißer 2%iger NH_4NO_3-Lösung und löst den Niederschlag in das Fällungsgefäß mit heißer Salzsäure (1:1) zurück. Man neutralisiert die Lösung sorgfältig mit 10%igem Ammoniak gegen Kongopapier und fügt nach dem Abkühlen nacheinander 2 ml 10%ige Salzsäure, 2 ml 10%ige Salpetersäure, 10 ml 40%iges Ammoniumacetat und 5 ml 0,16%ige Ferron-Lösung (8-Oxy-7-Jod-5-Chinolinsulfonsäure) zu. Man füllt im 50 ml-Meßkolben auf, läßt 15 min stehen, mißt gegen die Blindlösung in 2 cm-Küvette bei Gelbfilter (Ilford 606 und H. 503) und führt eine weitere Messung bei Filter H. 556 und H. 503 durch. Die Aluminium-Eichkurve wird mit 0—8 ml Al-Testlösung (1 ml = 0,025 mg Al_2O_3) gewonnen, die man wie beschrieben behandelt und schließlich mit Filter H. 556 und H. 503 in 2 cm-Küvette mißt. (Das Absorptionsmax. des Al-Ferron-Komplexes liegt bei 370 mμ.) Die Eisenkurve mit 0—14 ml Fe-Testlösung (1 ml = 0,025 mg FeO) bei der gleichen Wellenlänge gemessen, ergibt die Korrekturkurve für den Eisenabzug. Eine weitere Messung bei Gelbfilter (Ilford 606 und H. 503) ergibt die Eisen-Eichkurve. (Absorptionsmax. des Fe-Ferronkomplexes bei 600 mμ.) Beide Kurven sind von 0—0,20 mg auf 50 ml Meßvolumen gradlinig. Bei 370 mμ wird die Summe von FeO + Al_2O_3, bei 600 mμ nur FeO allein ermittelt. Etwa anwesendes Titan verursacht bei 370 mμ eine gewisse Absorption, die aber bei TiO_2-Gehalten unter 0,1 mg zu vernachlässigen ist. Bei größeren Gehalten ist eine Korrekturkurve aufzustellen. Alle übrigen Begleitelemente (Nickel, Chrom, Magnesium, Calcium) stören die Bestimmung nicht, bzw. werden durch die gewählten Arbeitsbedingungen unwirksam gemacht. Beleganalysen, die mit verschieden zusammengesetzten FeO-Al_2O_3-Lösungen durchgeführt wurden, zeigen gute Übereinstimmung mit den Sollwerten. H. Pohl.

Der Nachweis von Arsen in Natriumnitrit läßt sich entgegen der Angabe des belgischen Arzneibuchs P. B. IV führen, wenn man nach F. Lupant-André[1] vor Anwendung des Bougaultschen Reagenses (salzsaure Lösung von unterphosphoriger Säure) mit Schwefelsäure in der Wärme oder auch (weniger empfindlich) durch Erwärmen mit größerer Menge Bougaultscher Lösung die oxydierenden Eigenschaften des Nitrits zerstört. Es lassen sich so noch 0,002% As in 0,5 g Nitrit nachweisen. — *1. Schwefelsäuremethode.* Man erwärmt 0,5 g Natriumnitrit mit einem Gehalt von etwa 0,005% As mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe, dann nimmt man den Rückstand mit 5 ml Bougaultscher Lösung auf und erwärmt auf dem Wasserbade 15 min lang. As bewirkt eine deutliche Braunfärbung. Auch die Färbung von 0,002% As läßt sich von einer Vergleichsfärbung mit 0,001% As unterscheiden. — *2. Verfahren nur mit unterphosphoriger Säure.* Man erwärmt die Probe mit 2,5 ml Bougaultschem Reagens auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit. Dann fügt man neuerdings 5 ml Bougaultscher Lösung zu und erwärmt weitere 15 min auf dem Wasserbade. Hier können nur As-Gehalte von 0,005% As und darüber mit Sicherheit nachgewiesen werden; 0,002% bleiben zweifelhaft. H. Zellner.

Zur Bestimmung von Fluor in Gewebstoffen, in denen es als kieselflußsaures Salz vorkommt, veröffentlichen J. J. Snowdon und V. C. Petrillo[2] eine verbesserte Destillationsanordnung, mit der die bisherigen Fehlerquellen ausgeschaltet und das langwierige Verfahren auf 1 Std verkürzt ist. — Von dem zu untersuchenden Gewebestück, das getrocknet und in kleine Stückchen zerschnitten wurde, bringt man eine Einwaage von 0,5 g Wolle mit oder ohne Alpakagehalt zusammen mit magnetischen Rührstäbchen von etwa 2 cm Länge in einen 500 ml-Destillations-

[1] J. Pharmac. Belgique **7**, 194 (1952). Freie Univ., Brüssel.

[2] Chemist-Analyst **40**, 87 (1951). Naval Air Mat. Center, Philadelphia, Pa.

kolben, der mit einem Kühler verbunden ist, dessen Ablauf in 20 ml Wasser der 250 ml-Vorlage taucht. Auf den Kolben ist mit Schliff ein mit Capillarspitze endigender Einlauftrichter aufgesetzt, der einen Vorrat von Wasser enthält. Zur Zersetzung der Probe unter Freimachung der Kieselflußsäure gibt man 40 ml 50%iger Schwefelsäure zu und steigert die Temperatur bis 135° C, bis das Muster vollständig gelöst ist. Um auch im Dampfraum die Temperatur genügend hoch zu halten, richtet man die Strahlung einer 250 Watt-Infrarotlampe auf die Oberfläche der Flüssigkeit und umwickelt den Hals des Kolbens mit Asbestschnur. Dann läßt man aus dem Einlauftrichter Wasser mit der Geschwindigkeit von etwa 1 Tropfen pro Sekunde zulaufen und achtet darauf, daß immer die Destillationstemperatur von 135—140° C beibehalten wird. Wenn etwa 200 ml Flüssigkeit übergegangen sind, überträgt man das Destillat in einen 250 ml-Meßkolben, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, entfernt an der Oberfläche etwa angesammelte Fette oder Wachse und entnimmt einen Anteil von 25 ml der Lösung. Man neutralisiert dann mit 10%iger Natronlauge und alizarinsulfosaurem Natrium als Indicator, säuert mit 0,1 n Salzsäure im Überschuß an und titriert zur Bestimmung des Fluorids mit 0,01 n Thoriumnitratlösung bis zur beständigen Rosafärbung. H. Zellner.

Zur Bestimmung der Orthoverbindung in Trikresylphosphat benutzen J. Haslam und D. C. M. Squirrell[1] ein Verfahren von B. Wurzschmitt[2], das auf der Kondensation des o-Kresols mit Benzaldehyd in Gegenwart von 75%iger H_2SO_4 zu einem in saurer Lösung roten, in alkalischer Lösung blauvioletten Farbstoff beruht. Die ursprüngliche Methode mußte jedoch in mehreren Punkten modifiziert werden. — 4 g der Probe werden mit einer Lösung von 12,5 g KOH-Plätzchen in 25 ml Äthylenglykol-monoäthyläther 2½ Std unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit 150 ml Wasser schüttelt man zweimal mit je 25 ml Äther aus (Äther verwerfen!), säuert vorsichtig mit verdünnter H_2SO_4 (1 + 1) an und schüttelt wieder zweimal mit je 25 ml Äther aus. Diese Extrakte werden zweimal mit je 50 ml H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und auf dem Wasserbad vom Äther befreit. Die zurückbleibenden Kresole destilliert man aus einem 10 ml-Destillierkolben. 14 Tropfen (etwa 0,3 g) werden in ein 15 × 150 mm Reagensrohr aus Hartglas eingewogen und mit 14 Tropfen redest. Benzaldehyd gründlich vermischt. Man versenkt das Rohr 5 cm tief in ein auf 130° ± 1° C gehaltenes Ölbad und gibt nach ½ min 5 ml 75 Vol%ige H_2SO_4 (75 Vol. H_2SO_4 + 25 Vol. H_2O) tropfenweise unter ständigem Rühren mit einem Glasstab während 1 min zu. Nach 1 min, also nach insgesamt 2½ min, kühlt man für 20 min ab, verdünnt mit 10 ml H_2O und saugt durch einen kleinen Goochtiegel mit Watteschicht. Das Harz im Tiegel muß jetzt durch Waschen mit mindestens 100 ml kaltem Wasser sehr sorgfältig von eingeschlossener H_2SO_4 befreit werden. Anschließend wird es noch mit 40 ml H_2O von 50—60° C, dann mit 2 ml 0,5%igem NH_4OH und schließlich mit kaltem Wasser gewaschen. Man bringt den Tiegel in einen 100 ml-Weithals-Erlenmeyer, löst das Harz durch 10 minutiges Sieden unter Rückfluß in 15 ml Methanol, filtriert die Harzlösung durch ein 3 cm Papierfilter (Whatman No. 1) in ein Rohr mit Marke bei 30 ml und wäscht Tiegel, Kolben und Filter mit Methanol bis zum Filtratvolumen 30 ml. 20 ml davon werden in einen 50 ml-Meßkolben pipettiert, mit 0,5 ml 10%iger Natronlauge und 12 ml destilliertem H_2O gemischt und dann mit Methanol aufgefüllt. Man filtriert durch ein Papierfilter (Whatman No 42) in die 1 cm-Küvette eines Spekker-Absorptiometers und mißt 15 min nach dem Ausfüllen hinter Gelb-

[1] Analyst. (Lond.) **77**, 71 (1952). Imp. Chem. Ind. Ltd., Welwyn Garden City Herts.

[2] Vgl. diese Z. **129**, 233 (1949).

filter 606 und Wärmeschutzfilter gegen 75%iges wäßriges Methanol. Die Eichkurve wird mit bekannten Mengen o-Kresol in 50%igem Gemisch der beiden anderen Isomeren angelegt. Alle Farbmessungen sind längstens 3 Std nach dem Auflösen des Harzes vorzunehmen. Störungen sind durch Phenol und 2.6-Xylenol an sich möglich, aber in der Praxis nicht zu erwarten. W. Fischer.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Phthalsäureanhydrid in Alkydharzen und anderen Phthalsäureestern beschreiben O. D. Shreve und M. R. Heether[1]. Das Verfahren beruht darauf, daß Phthalsäure und ihre Ester im Ultraviolett stark absorbieren. Die Verfasser empfehlen die Messung in 0,1 n salzsaurer Lösung bei 276 mμ. Die Absorption nimmt nach kleinen Wellenlängen rasch weiter zu, dort können aber leicht Störungen durch ungesättigte organische Substanzen auftreten. Bei 276 mμ ist die Phthalsäureabsorption andererseits groß genug, um genaue Bestimmungen zu ermöglichen. Als Substanz für die Aufstellung der Eichkurven dient das reine saure Kaliumphthalat. Man löst 0,12 g in Wasser, setzt 10 ml konzentrierte Salzsäure zu und füllt mit Wasser auf 1 Liter auf. 50 ml dieser Lösung verdünnt man mit 0,1 n Salzsäure auf 100 ml und mißt die optische Dichte der Lösung gegen 0,1 n Salzsäure als Blindprobe unter Benutzung einer 1 cm-Quarzzelle. Zur Analyse wägt man drei Proben Material in geeignete Rückflußkolben ein, so daß damit jeweils ca. 0,1 g Phthalsäure nach Verseifung erfaßt sind, setzt je 5 ml Benzol und je 35 ml 1 n absolut alkoholische Kalilauge zu und erhitzt 1½ Std. Dann verfährt man nach der A.S.T.M.-Standard-Methode[2], um den die Phthalsäure als Dikaliumsalz oder den Monoester enthaltenden Niederschlag, der in der Verseifungslösung unlöslich ist, zu isolieren und zu trocknen. Man extrahiert nun die löslichen Salze aus einem der drei Niederschläge (C. P. K. Kappelmeier[3]), indem man etwa 200 ml destilliertes Wasser durchsaugt. Zur wäßrigen Extraktionslösung in der Saugflasche setzt man 10 ml konzentrierte Salzsäure. Wenn Sebacin- oder eine andere leicht wasserlösliche Säure vorhanden ist, so tritt ein Niederschlag oder eine Trübung auf. Bleibt hingegen die Lösung klar, so überträgt man sie unter Nachspülen in einen 1000 ml-Meßkolben und verdünnt mit Wasser zur Marke. Bei Auftreten auch nur der geringsten Trübung saugt man durch ein Whatman-Filter No 42 die ganze Flüssigkeit in einem Büchner-Trichter ab, wäscht den Rückstand mit etwa 100 ml destilliertem Wasser, überträgt das mit dem Waschwasser vereinte Filtrat in den 1000 ml-Meßkolben und ergänzt bis zur Marke mit Wasser. 50 ml dieser Lösung füllt man in einen 100 ml-Meßkolben und versetzt bis zur Marke mit 0,1 n Salzsäure. Dann photometriert man wie beschrieben bei 276 mμ. Liegt der Meßwert zwischen 0,35 und 0,45, so löst man die beiden anderen Niederschläge auf und verfährt wie für den ersten Niederschlag beschrieben. Aus den drei Bestimmungen bildet man das Mittel. Befindet sich der Ausbutewert außerhalb des vorerwähnten Bereichs, so verdünnt man die Lösungen aus beiden anderen Niederschlägen entsprechend.

Die Bestimmung der Phthalsäure wird durch alle Säuren gestört, die unter den Bedingungen der Analyse ebenfalls bei 276 mμ stark absorbieren. In Gegenwart von Säuren mit schwacher Ultraviolett-Absorption, z. B. Maleïn- oder Fumarsäure, können Korrekturen angebracht werden. H. Freytag.

---

[1] Analyt. Chemistry **23**, 441 (1951). E. J. du Pont de Nemours & Co., Inc., Philadelphia, Pa.

[2] Am. Soc. Testing Materials „A. S. T. M. Standards", T. 4, S. 237, Zeichen D 563 (1949).

[3] Farben-Ztg. **40**, 1141 (1935); **41**, 161 (1946); **42**, 561 (1947); Paint. Oil chem. Rev. **6**, 10 (1937).

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Die Analysenverfahren zur Untersuchung von pharmazeutischen Zubereitungen, die vegetabilische Extrakte oder Tinkturen enthalten, behandelt A. Denoël[1] in einer ausführlichen Übersicht. Die einfachen vegetabilischen Drogen lassen sich meist durch mikroskopische Untersuchung identifizieren (Feststellung von Zellen, Stärkekörnern usw.) Die Untersuchung von Tinkturen und Extrakten ist viel schwieriger. Man kann bei bekannten Stoffen unter Umständen in eine andere Phase extrahieren und durch chemische Reaktionen identifizieren, erneut den Analysengang von Stas-Otto anwenden. Doch versagen diese Verfahren häufig. Viel leistungsfähiger sind die Verfahren der Chromatographie. Mittels der *Säulenchromatographie* an Al_2O_3, $CaCO_3$, $MgCO_3$ usw. kann eine große Zahl von pharmazeutischen Produkten zerlegt und identifiziert werden. Man läßt die alkoholische Lösung der Tinktur bei 60—70° C durch die Kolonne fließen und beobachtet im gewöhnlichen oder ultravioletten Licht[2]. Die *Capillaranalyse* führt auf folgende einfache Art häufig zum Ziel. Man löst 1 ml Tinktur in Methanol oder Äthanol bei 60° C, verdünnt in einem Erlenmeyer-Kölbchen auf 25 ml, taucht ein Whatman-Papier Nr. 1 von 1 cm Breite und 20—25 cm Länge 1 cm tief in die Flüssigkeit, stellt das Ganze unter eine Glocke und hält die Temperatur in der Nähe von 20° C. Nach 24 Std untersucht man das Capillarogramm im sichtbaren Licht und im Ultraviolett und notiert sorgfältig die Orte der verschieden gefärbten und fluoreszierenden Banden. Man stellt sich auf diese Art eine Sammlung von Capillarogrammen her, welche gestattet, Aussagen über Fälschungen oder auch über die Art der Herstellung von Tinkturen oder Extrakten zu machen. Man kann auch verschiedene Stoffe durch chemische Reaktionen kenntlich machen, z. B. Amine und Aminosäuren durch Ninhydrin. Es wird auch eine einfache Technik angegeben, um Amine und Aminosäuren nebeneinander zu bestimmen, bzw. von einander zu trennen. Dasjenige Verfahren, das in Zukunft die wertvollsten Dienste bei der Analyse pharmazeutischer Zubereitungen leisten dürfte, ist nach Meinung des Verfassers die *Papierchromatographie* in ihren verschiedenen Ausführungsformen. Die Analyse der *Spezialitäten von vegetabilischen Extrakten* gehört zu den schwierigsten Aufgaben, da häufig, besonders in Präparaten für die Homöopathie, Gemische von 10—20 und mehr Bestandteilen vorliegen. Man trachtet dann, den aktiven Bestandteil so weit als möglich zu isolieren und durch seine physikalischen Konstanten oder durch chemische Reaktionen zu identifizieren. Ist die Herkunft der Spezialität bekannt, so rekonstruiert man sie auf Grund der vom Fabrikanten angegebenen Zusammensetzung, wendet darauf verschiedene Zerlegungsmethoden (Extraktionen, Chromatographie usw.) an und vergleicht mit der zu untersuchenden Probe. Dies ist besonders bei *galenischen Zubereitungen* wichtig, weil es sich hier um Materialien biologischer Herkunft handelt, die je nach der Zeit der Ernte, dem Zustand der Frische usw. stark verschiedene Zusammensetzung haben. Es gibt aber Fälle genug, in denen all diese Verfahren versagen, da die aktiven Komponenten oft nur in sehr kleinen Anteilen zugegen sind. Man muß dann viele andere Prüfmethoden heranziehen, viel Zeit stets zur Prüfung von Vergleichspräparaten verwenden und kommt auch dann mitunter nicht zum Ziel. Der Verfasser hofft, daß auch die schwierigen Untersuchungen der galenischen Präparate mit dem Fortschritt der analytischen Methodik durchführbar sein werden. A. Kurtenacker.

Zur Bestimmung der Alkalisalze aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren in der Arzneimittelanalyse empfehlen A. H. Beckett, R. M. Camp und H. W.

[1] J. Pharmac. Belgique N. S. 6, 367 (1951). Univ. de Liège.

[2] Vgl. Irma Steiner, Pharmac. Acta Helvetiae 1951, Nr. 4, 107.

Martin[1] die Titration mit wasserfreien Überchlorsäurelösungen *in wasserfreier Essigsäure* mit Kristallviolett als Indicator oder mit potentiometrischer Endpunktsanzeige. Die *Alkalisalze* (K, Na, Li-Salze) von *Citronensäure*, *Salicylsäure*, *Essigsäure*, *Weinsäure*, *Benzoesäure* sind mit einem Fehler von $\pm 0{,}15\%$ bestimmbar. Ein Nachteil der Methode ist die große Empfindlichkeit des Analysenergebnisses gegen Wasserzusatz. Außerdem muß im Gegensatz zu Titrationen in wäßrigen Lösungen bei konstanter Temperatur gearbeitet werden, weil der Ausdehnungskoeffizient für Lösungen in wasserfreier Essigsäure sehr groß ist; er hat den Wert 0,11% pro Grad.

Ausführung. Die zu bestimmende Substanz wird in 50 ml wasserfreier Essigsäure gelöst. Es soll so viel Substanz eingewogen werden, daß etwa 25 ml der 0,1 n Perchlorsäurelösung verbraucht werden. Da schon etwa 1% Wassergehalt die Endpunkterkennung unmöglich macht, muß vollkommen wasserfrei gearbeitet werden. Bei der Bestimmung von Kaliumsalzen sind die Lösungen im Gegensatz zur Bestimmung von Natriumsalzen durch ausgefallenes $KClO_4$ trüb, daher sind die Farbänderungen des Indicators bei diesen Titrationen nicht vollkommen identisch. Als Endpunkt wird deshalb der Farbumschlag von Blau nach Blau-Grün verwendet. Wenn zum Lösen der Substanz erhitzt werden muß, ist vor der Titration wieder auf Raumtemperatur abzukühlen. Wegen der geringen Löslichkeit von Tartraten müssen diese mit 0,01 n Überchlorsäurelösung titriert werden.

K. Brodersen.

Die Bestimmung heterocyclischer Aminoverbindungen mit Hilfe der Methode von van Slyke wurde von S. Takagi, T. Suzuki und K. Imaeda[2] untersucht. 2-Aminopyridin-Derivate lassen sich so ermitteln. Andere Substituenten beeinflussen dies nicht. Die Diazoniumverbindung von 3-Aminopyridin ist beständig, ihre Stabilität ist aber beeinflußbar durch Temperatur und Substituenten. 2-Aminothiazol-Derivate können auch bestimmt werden, jedoch liefert 2-Amino-4-methylthiazol das Doppelte der theoretischen Gasmenge. Wasserstoff in 5-Stellung dürfte an dieser Reaktion teilnehmen, weil 2-Amino-4-methyl-5-äthanolthiazol die gleichen Ergebnisse wie 2-Aminothiazol gibt. Es wurde gefunden, daß aus Guanidin Stickstoffgas sich schwierig nach der van Slykeschen Methode freisetzen läßt; wenn jedoch 2-Aminopyrimidinderivate bei Pyrimidinringschluß gebildet werden, so wird Stickstoff quantitativ abgespalten. Die Diazoniumverbindungen von 4-Aminopyrimidinderivaten erwiesen sich als beständig.

H. Freytag.

Für die Analyse einer Reihe pharmazeutischer Zubereitungen bestimmter Analgetica usw. geben L. Domange und A. Pinguet[3] ausführliche Vorschriften, die sich im eigenen täglichen Gebrauch seit Jahren bewährt haben. Es werden 7 Beispiele von Präparaten angeführt, die in Tabletten von 0,5 - 1 g folgende Bestandteile in wechselnder Zusammensetzung enthalten: *Phenacetin*, *Pyramidon*, *Antipyrin*, *Aspirin*, *Acetanilid*, *Methylacetanilid*, *Chininchlorhydrat*, *Coffein*, *Theobromin*, *Natriumhydrogencarbonat*, *Calciumcarbonat* und sonstige Trägersubstanzen. Da die zur Anwendung kommenden Analysenvorschriften zum größten Teil auf bekannte Methoden zurückgehen, sei auf das Original verwiesen. H. Zellner.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 399 (1952). School of Pharmacy, Chelsea Polytechnic, London SW 3.

[2] J. pharmac. Soc. Japan **71**, 82 (1951) [Japanisch]. Univ. Kyoto. Nach der engl. Zusammenfassung referiert.

[3] Ann. pharmac. franç. **9**, 651 (1951). Labor. national de contrôle des medicaments. Paris.

Zur Bestimmung von Acetanilid als Tribromanilin, worüber vorausgehend schon eine Veröffentlichung erschien[1], geben L. Domange, H. Nézamie und A. Pinguet[2] noch genauere Einzelheiten bekannt. Die Methode besteht in der Verseifung von Acetanilid mit nachfolgender Wasserdampfdestillation des entstandenen Anilins und Bromierung zum 2,4,6-Tribromanilin, das gewogen wird. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Wasserdampfdestillation einen Fehler von nicht ganz 1% mit sich bringt. Der Fehler der Trocknung über P_2O_5 im Vakuum ist zu vernachlässigen, bei der 2 Std langen Trocknung des Niederschlags im Ofen bei 50° C beträgt er aber etwa 0,5%.

Arbeitsweise. 3 g Acetanilid läßt man zusammen mit 100 ml 5 n Schwefelsäure $^1/_2$ Std am Rückflußkühler kochen. Nach Abkühlung neutralisiert man die Mischung mit Natronlauge im Überschuß, unterwirft sie der Wasserdampfdestillation, im Verlauf derer man das Destillat mit 1 n Schwefelsäure (etwa 22 ml) in Gegenwart von Methylorange genau neutralisiert, und fügt dann 220 ml 5 n Salzsäure sowie 300 ml Bromierungslösung (7 g Kaliumbromat und 100 g Kaliumbromid werden mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt) hinzu, worauf man 20 min stehen läßt. Man filtriert und trocknet sodann im Vakuum über P_2O_5 bis zum konstanten Gewicht. Die Wägung ergibt um 99,2% der Theorie. H. Zellner.

Zur Reinheitsprüfung und Qualitätsbestimmung der p-Aminosalicylsäure (PAS) bzw. des Natriumsalzes dieser Verbindung (PAS-Na · 2 H_2O) machen J. Faschalek und A. Schubert[3] ausführliche Angaben, aus welchen folgendes angeführt sei:

Eigenschaften: Weißes Kristallpulver mit bitterem Geschmack und süßlichem Nachgeschmack. — Smp. der freien Säure: 144° C u. Zers. — Smp. des Chlorhydrats: 223 - 225 °C. - 100 g Wasser lösen 95,6 g PAS-Na, 100 g 95%iger Alkohol 3,1 g PAS-Na, 100 g Benzol 0,04 g PAS-Na. In Äther ist PAS-Na fast unlöslich.

Identitätsreaktionen: 1. 1 ml einer wäßrigen PAS-Na-Lösung (1 + 99) wird mit 3 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung (1 + 9) versetzt. Es entsteht eine tiefrote bis rotviolette Färbung. — 2. 1 ml einer wäßrigen PAS-Na-Lösung (1 + 19) wird mit 1 ml einer verdünnten Natriumnitritlösung (1 + 1) und 2 ml 1n Salzsäure versetzt. Sodann fügt man eine Lösung von 0,01 g β-Naphthol in 5 g verdünnter Natronlauge (1 + 2) hinzu. Es entsteht eine kräftigrote Fällung. — 3. 1 ml der wäßrigen Lösung (1 + 19) versetzt man mit 1 ml verdünnter Salzsäure. Es entsteht eine weiße Kristallfällung von PAS-HCl.

Unterscheidung von der therapeutisch unwirksamen 5-Aminosalicylsäure: Auf einen Streifen lichtempfindlichen (Foto-)Papiers gibt man einen Tropfen verdünnte Natronlauge und dann in den Tropfen etwas von der zu prüfenden Substanz. 5-Aminosalicylsäure erzeugt augenblicklich einen tiefschwarzen Fleck, während PAS-Na und m-Aminophenol nicht einwirken.

Gehaltsbestimmung von PAS bzw. seinem Natriumsalz: 21,1 g Substanz werden mit destilliertem Wasser zu 250 ml gelöst. 100 ml der Lösung werden in einem 1 l-Porzellanbecher mit etwa 400 ml Wasser verdünnt und aus einer Bürette mit 36,0 ml n Natriumnitritlösung versetzt. Unter kräftiger mechanischer Rührung setzt man 30 ml konzentrierte Salzsäure zu und titriert mit der Nitritlösung zu Ende. Der Endpunkt wird durch Tüpfeln auf KJ-Stärkepapier festgestellt. Die Titration gilt als beendet, wenn die Anzeige (Blaufärbung des Papiers) 5 min oder länger bestehen bleibt. Es müssen mindestens 39,2 ml n $NaNO_2$-Lösung verbraucht werden. (1 ml n $NaNO_2$-Lösung = 0,211 g PAS-Na · 2 H_2O).

[1] Vgl. das vorhergehende Referat.
[2] Ann. pharmac. franç. 9, 658 (1951). Lab. nat. de contrôle des medic., Paris.
[3] Pharmazie 7, 13 (1952). Farbenfabrik Wolfen, Wolfen, Kreis Bitterfeld.

Bestimmung von m-Aminophenol, das als Verunreinigung oder Zersetzungsprodukt des PAS-Na auftreten kann: 25,0 g Substanz werden in etwa 100 ml destilliertem Wasser gelöst und nach Zugabe von 1 ml 2 n Sodalösung 3 Std mit Äther DAB. 6 perforiert. Der Äther wird in einer tarierten Schale verdampft und der Rückstand über Nacht im Exsiccator getrocknet. Das Gewicht des Rückstandes soll höchstens 0,025 g betragen. Smp. 115—120° C.

Gegenüber der letzten Bestimmung weist A. KIRSCHBAUM[1] darauf hin, daß m-Aminophenol (MAP) aus PAS-Lösungen mit Äther nicht quantitativ extrahiert werden kann. Diese Methode ist nur geeignet, die Größenordnung des MAP-Gehalts zu ermitteln, vorausgesetzt, daß peroxydfreier Äther verwendet wird, und daß das MAP noch nicht oxydativ verändert ist, d. h. bei nicht oder nur schwach gefärbten Lösungen. H. SPERLICH.

Für die Bestimmung der p-Aminosalicylsäure ist die für die Sulfonamide viel gebrauchte Titrationsmethode mit Nitritlösung nicht anwendbar, wie F. HERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ und F. PULIDO-CUCHÍ[2] nachweisen konnten. Sowohl bei direkter Titration als auch bei Anwendung eines Nitritüberschusses und Rücktitration mit Permanganatlösung ergeben sich um 20 und mehr Prozent zu hohe Resultate. Der Mehrverbrauch an Nitrit wird auf die Bildung von Farbstoffen zurückgeführt. E. BAERTICH.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Salicylamid machen F. HERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ und F. PULIDO-CUCHÍ[3] folgende analytische Angaben:

Als bestgeeignete Lösungsmittel erwiesen sich Aceton, Ester, Äther und Alkohol; weniger Chloroform, Benzol und Wasser. Als Schmelzpunkt wurde 140,5—141,5° C gefunden. — *Erkennungsreaktionen, die auf die Amidogruppe zurückzuführen sind*: a) Man kocht 0,5 g Salicylamid mit 30—35 ml 15%iger Lauge 2 Std am Rückfluß und weist das entstandene Ammoniak mit NESSLER-Reagens nach. Nach dem Abkühlen säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und identifiziert die abgeschiedene Salicylsäure durch ihren Schmelzpunkt oder durch die Reaktion von A. JORISSEN[4]. — b) 2 ml kalte 75%ige Schwefelsäure, tropfenweise mit gesättigter Nitritlösung bis zur Blaufärbung versetzt, ergibt mit einer Salicylamidlösung in 75%iger Schwefelsäure Stickstoffabspaltung. — *Phenolgruppennachweis*. a) Eine sehr verdünnte wäßrige Salicylamidlösung liefert bei p_H 4,5 mit einigen Tropfen Eisen(III)-chloridlösung eine rotviolette Färbung, die sich von der Blauviolettfärbung von Salicylsäure deutlich unterscheidet. Grenzkonzentration: $1 : 2{,}5 \cdot 10^5$. b) Beim Kochen einer Salicylamidlösung in Wasser mit tropfenweisem Zusatz von MILLONS Reagens, verdünnter Schwefelsäure und 1%iger Natriumnitritlösung unter Vermeidung eines Überschusses erhält man eine rosarote Färbung. Empfindlichkeit: $1 : 10^5$. c) Beim Kuppeln einer schwach alkalischen kalten Salicylamidlösung mit 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid entsteht nach dem Ansäuern ein Farbstoff. Nach Ausziehen mit Chloroform und Reinigen nimmt man teils in Alkohol, teils in Aceton auf mit 1 Tropfen einer 20%igen alkoholischen Kalilauge und photometriert. Die blauen bzw. purpurroten Lösungen besitzen Absorptionsbanden, deren Maxima bei 5250 bzw. 4800 Å liegen; die Absorptionsmaxima von Salicylsäure liegen bei 6090 bzw. 5550 Å. — *Weitere Nachweisreaktionen*. Eine

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **27**, 26 (1951). Laboratoires Sauter S. A., Genève.

[2] An. Real Soc. espaň. Fisic. Quim., Ser. B, **47**, 375 (1951). Inst. „Alonso Barba", Facultad de Farmacia, Barcelona.

[3] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 450 (1951). — An. Real Soc. espaň. Fisic. Quim., Ser. B, **47**, 327, 351 (1951). Universität Barcelona.

[4] Vgl. diese Z. **52**, 121 (1913).

wäßrige Lösung von Salicylamid gibt auf Zusatz eines kleinen Überschusses an Bromwasser einen sehr voluminösen Niederschlag von 3,5-Dibromsalicylamid (Schmelzpunkt 183° C nach Umkristallisieren aus 60%igem Alkohol). Empfindlichkeit der Reaktion 1 : 3000. Auf dem Objektträger erhält man feine Kristallnädelchen, Empfindlichkeit: 1 : 1000.

Wenig charakteristisch ist die Fällung von innerkomplexen Verbindungen aus alkalischen Salicylamidlösungen mit Kupfer-, Quecksilber-, Nickel- oder Silbersalzlösungen.

Für die quantitative Bestimmung von Salicylamid werden folgende Methoden angegeben: a) Die Bestimmung des Stickstoffs nach KJELDAHL-SISLEY[1]. b) Die Titration mit Lauge: Man löst eine bekannte Menge Salicylamid in 95%igem Alkohol und verdünnt so weit, daß die Lösung am Ende der Titration 50% Alkohol enthält. Der verwendete Alkohol ist mit 0,1 n Natronlauge gegen Thymolphthalein zu neutralisieren. Die Gesamtlösung wird dann ebenso mit 0,1 n Natronlauge titriert. 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 0,0135 g Salicylamid. c) Bromometrische Bestimmung[2]: 0,04—0,05 g Salicylamid löst man in einem 500 ml-Kolben mit 1 ml n Natronlauge, verdünnt mit 9 ml Wasser und versetzt im Überschuß (25 bis 35 ml) mit 0,1 n Bromid-Bromat-Lösung sowie mit 5 ml konzentrierter Salzsäure. Nach 10 min fügt man 10 ml 15%iger Kaliumjodidlösung zu, verdünnt mit 250 ml Wasser und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung; 1 ml 0,1 n $KBrO_3$ entspricht 0,003425 g Salicylamid. d) Colorimetrische Bestimmung: Man gibt zu 20 ml einer wäßrigen Lösung von 40 mg Salicylamid in 1 Liter, die mit Essigsäure auf p_H 4,5 eingestellt wurde, 2 Tropfen einer 5%igen Eisen(III)-chloridlösung und mißt nach 5—10 min mit Blaufilter. Der Gehalt wird einer unter gleichen Bedingungen gewonnenen Eichkurve entnommen. Im Konzentrationsbereich 10^{-4} bis $2 \cdot 10^{-3}$ gilt das BEERsche Gesetz, während darüber und darunter Abweichungen von etwa 10% auftreten. H. ZELLNER.

Über die spektrophotometrische Analyse von Gemischen der Sulfonamide berichten J. THOMAS und G. LAGRANGE[3]. Für die Bestimmung von *Sulfadiazin (Sulfapyrimidin)* und *Sulfamerazin (Sulfamethylpyrimidin)* dient eine Modifikation der von W. RAYBIS[4] für Aminopyrimidin vorgeschlagenen Methode. Die zu untersuchende Probe wird in einem Glycerin-Schwefelsäure-Milieu mit Resorcin versetzt. Die entstandene rote Farbe wird bei 440 mμ (für Sulfadiazin) und bei 320 mμ (für Sulfamerazin) gemessen. Das BEER-LAMBERTsche Gesetz gilt für Konzentrationen zwischen 2 und 8 mg%. Für die Konzentration von 1% haben die Extinktionskoeffizienten folgende Werte: Sulfadiazin (Schichtdicke 5 mm): $E^{d}_{440} = 1160$. $E^{d}_{320} = 245$. Sulfamerazin (Schichtdicke 10 mm): $E^{m}_{440} = 80$, $E^{m}_{320} = 740$. Aus den Messungen bei 440 und 320 mμ können die Gehalte an den beiden Komponenten berechnet werden. Nach den mitgeteilten Analysen von Mischungen stimmen die Werte für Sulfadiazin im Mittel auf + 2,4% für Sulfamerazin auf + 3% bis −3,6%.

Bestimmung von Sulfathiazol. Sulfathiazol stört die obige Bestimmung kaum. Es kann selbst auf Grund des Absorptionsmaximums seiner Lösung in n-Salzsäure bei 280 mμ bestimmt werden. Sulfadiazin und Sulfamerazin absorbieren in diesem Gebiet nur schwach. Die Extinktionskoeffizienten für Lösungen von der Konzentration 1 mg% in einer Schichtdicke von 10 mm in n Salzsäure sind: Sulfathiazol $E_{280} = 475$; Sulfadiazin $E_{280} = 100$; Sulfamerazin $E_{280} = 120$. Eine andere Art der

[1] PULIDO-CUCHÍ, F., und F. HERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ: An. Real Soc. españ. Fisic. Quim., Ser. B. **46**, 313 (1950); vgl. diese Z. **136**, 465 (1952).

[2] SCHULEK, E., und I. BOLDISZAR: diese Z. **108**, 396 (1937).

[3] J. Pharmac. Belgique N. S. **6**, 355 (1951). Freie Univ. Brüssel.

[4] J. Amer. pharmac. Assoc. **33**, 158 (1944).

Bestimmung von Sulfathiazol beruht auf Messung der mit Salpetersäure entstehenden Gelbfärbung bei 400 mμ. Man verdampft die 0,2—0,8 mg Sulfathiazol enthaltende Lösung zur Trockne, fügt 5 ml 1:1 verdünnte Salpetersäure bei 19 bis 20° C zu und mißt nach genau 10 min in einer Schichtdicke von 10 mm. Der Extinktionskoeffizient für 1%ige Lösung ist $E_{400} = 1615$. Die Reaktion wird durch Verunreinigungen gestört, die Resultate der quantitativen Bestimmung sind daher weniger zuverlässig als die nach dem ersten Verfahren erhaltenen. Dagegen ist das Verfahren für die qualitative Identifizierung wichtig.

Sulfa-2-Äthylthiodiazol, das dem Sulfadiazin und Sulfamerazin manchmal beigemengt ist, gibt in n salzsaurer Lösung bei 268 mμ ein Absorptionsmaximum mit $E\,^{1\%}_{1\,cm} = 498$. Für Sulfadiazin ist $E\,^{1\%}_{1\,cm} = 136$, für Sulfamerazin $E\,^{1\%}_{1\,cm} = 145$. Die Nebeneinanderbestimmung ist daher möglich. Für die Bestimmung von Sulfa-2-Äthylthiodiazol neben Sulfathiazol eignet sich die Messung der mit Salpetersäure entstehenden gelben Farbe, deren Intensität für die beiden Sulfonamide ungefähr im Verhältnis 10:1 liegt. A. Kurtenacker.

Verfahren zur Bestimmung der Verunreinigungen in Antipyrin, nämlich von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (PMP) sowie Spuren von Phenylhydrazin und Anilin, wurden von M. Jureček und M. Večeřa[1] ausgearbeitet. — *Antipyrin* kann jodometrisch nach einer Modifikation der Methode von I. M. Kolthoff[2] ermittelt werden, indem man 0,10 g Probe in 20 ml $CHCl_3$ löst und 50 ml Wasser, 2 g krist. Natriumacetat sowie 25 ml 0,1 n Jodlösung zufügt. Nach 20 min langem Schütteln titriert man mit 0,1 n Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Violettfärbung in der Chloroformschicht. — Durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform aus alkalischer Lösung (10 ml 2 n NaOH-Lösung auf 50 ml wäßriger Lösung) kann Antipyrin von PMP getrennt werden, das in der wäßrigen Phase als Alkalisalz bleibt. In der Chloroformlösung bzw. in einem aliquoten Teil davon kann Antipyrin jodometrisch bestimmt werden. Man versetzt dazu 20 ml der $CHCl_3$-Lösung mit 50 ml Wasser, 0,5 ml Eisessig und 2 g Natriumacetat und verfährt weiter wie angegeben.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (PMP) kann ohne vorhergehende Trennung in Gegenwart von Antipyrin in äthanolischer Lösung mit 0,5 n alkoholischer Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator titriert werden. — Kleine Mengen PMP bestimmt man auf Grund der Reaktion mit 1%iger Chinonlösung colorimetrisch. Es entsteht eine rötlichbraune Verbindung, die in Chloroform mit Purpurfarbe in Lösung geht. Die Lösung besitzt ein flaches Absorptionsmaximum zwischen 4750 und 5200 Å. Das Beersche Gesetz gilt im Bereich 0,2—2 mg PMP. Die Farbe der $CHCl_3$-Lösung ist beständig. Ein Chinonüberschuß schadet nicht. Antipyrin bildet in *neutraler* Lösung keine Farbe. Es beeinflußt aber die PMP-Farbe etwas, so daß man zur Aufstellung der Eichkurve antipyrinhaltige Standard ösungen benutzt. 0,02 mg PMP können neben der 7500fachen Menge Antipyrin sicher nachgewiesen werden. — *Ausführung.* Man versetzt 3 ml der etwa 5%igen Antipyrinlösung mit 2 ml Reagens, extrahiert nach 10 min mit 5 ml Chloroform und mißt die Farbe im Lange-Colorimeter mit Grünfilter VG 2.

Spuren von Phenylhydrazin und seinen Salzen, eventuell auch *Phenylhydrazone* (die letzten nach Hydrolyse mit Salzsäure), können mit Hilfe der Reaktion von F. Feigl, V. Anger und R. Zappert[3] [Violettfärbung des aus diazotiertem p-Aminobenzaldehyd und R-Säure (2-Naphthol-3,6-disulfosäure) hergestellten

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 937 (1950). Tschechoslow. Chem. Werke, Pardubice-Rybitví.

[2] Pharmac. Weekbl. **60**, 194 (1923).

[3] Mikrochemie **15**, 190 (1934); vgl. diese Z. **106**, 117 (1936).

orangefarbigen Azofarbstoffs] nachgewiesen werden. 0,15 mg Phenylhydrazin werden auf diesem Wege neben der 1000fachen Menge Antipyrin erkannt. PMP oder Anilin stören nicht. Man fügt 5 Tropfen Reagenslösung zu 3 ml der etwa 5%igen Antipyrinlösung und 1 ml 20%iger Natriumacetatlösung. Zur Herstellung des Reagenses suspendiert man 0,2 g p-Aminobenzaldehydhydrochlorid in 100 ml Wasser, säuert mit 4 ml konz. Salzsäure an, diazotiert mit 2,5 ml 0,5 n $NaNO_2$-Lösung bei 10—15° C, gießt die erhaltene Lösung in eine Lösung von 0,4 g R-Salz in 100 ml 3%iger Na_2CO_3-Lösung und säuert mit Essigsäure an. — Die Reaktion von J. J. Postowsky, B. P. Lugowkin und G. Th. Mandryk[1], die auf der Oxydation von Phenylhydrazin mit SeO_2 zu Benzoldiazoniumsalz und dessen Kupplung mit α-Naphthylamin zu einem roten Farbstoff beruht, kann außer zum empfindlichen qualitativen Nachweis von Phenylhydrazin und Phenylhydrazon auch zu deren colorimetrischer Bestimmung dienen. Der rote Farbstoff besitzt ein scharfes Absorptionsmaximum bei 5300—5350 Å. *Die colorimetrische Bestimmung* in Antipyrin wird nach M. Večeřa und M. Jurečeк[2] wie folgt ausgeführt: Man kocht 0,5—1,0 g Antipyrin mit 5 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure 1 Std unter Rückfluß im langsamen N_2-Strom und verdünnt dann auf ein bestimmtes Volumen. Bis zu 4 ml (0,04—0,12 mg Phenylhydrazin entsprechend) der Stammlösung ergänzt man mit Wasser auf 4 ml, fügt 0,5 ml 2 n Salzsäure und 1 ml 2%iger SeO_2-Lösung zu und versetzt nach 15 min mit 1 ml α-Naphthylaminlösung (0,3 g in 30 ml Eisessig gelöst und mit Wasser auf 100 ml ergänzt) sowie mit 2 ml 20%iger Natriumacetatlösung. Nach weiteren 5 min gibt man 0,25 ml 30%ige Salzsäure hinzu und ergänzt im Meßkolben auf 100 ml. Einen Teil dieser Lösung zentrifugiert man 30 min mit 2000 U/min zur Entfernung des Selens. Hierauf colorimetriert man mit dem Langeschen Photocolorimeter unter Benutzung des Grünfilters VG 2 gegen Wasser. Das Ergebnis wird aus der Eichkurve abgelesen.

Zur Konstruktion der Eichkurve eignet sich als Vergleichssubstanz am besten Phenylhydrazonbenzophenon (F. 138° C). Man kocht 15,00 mg dieser Verbindung, wie vor beschrieben, mit 5 ml verdünnter Salzsäure, spült nach der Hydrolyse in einen 100 ml-Meßkolben, oxydiert aliquote Teile mit SeO_2, kuppelt und colorimetriert.

Anilin weist man mit Na-Hypochloritlösung nach[3], die durch Einleiten von 7 g Chlor in 100 ml 12%ige NaOH-Lösung hergestellt wird. 5 ml der etwa 5%igen Antipyrinlösung versetzt man mit 1 ml 2 n NaOH-Lösung und extrahiert 3mal mit 5, 3 und 3 ml Äther. Die vereinten Extrakte schüttelt man mit 1 ml 2 n Salzsäure und engt auf 2 ml ein. Der Rückstand wird mit 1,5 ml 2 n NaOH-Lösung aufgenommen und mit 1—2 Tropfen Reagens versetzt. Rotviolettfärbung tritt noch in Gegenwart von 0,20 mg Anilin auf. Spuren Pyrazolon oder Phenylhydrazin beeinflussen die Reaktion nicht. H. Freytag.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Brom in α-Bromacylcarbamiden, Carbromal und Bromvaleton haben R. B. Hardwick, Mary V. Johnston und C. W. Picard[4] ausgearbeitet, nachdem das sonst meist angewandte Volhardsche Verfahren trotz verschiedener Abänderungen des Aufschlusses (alkalische Verseifung bzw. Veraschung) bei dieser Gruppe von Verbindungen ungenaue und schwankende Bromwerte ergeben hatte. Bei der neuen Methode wird das Brom

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1913 (1936); vgl. diese Z. **115**, 448 (1938/39).

[2] Chem. Listy **45**, 475 (1951) [Tschechisch]. Forschungs-Inst. f. allg. Chem., Pardubice-Rybitví.

[3] Vgl. F. Raschig: Angew. Chem. **20**, 2065 (1907); vgl. diese Z. **49**, 227 (1910).

[4] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 109 (1952). Amber Pharmaceuticals Ltd., Batley, Yorkshire.

zwar ebenfalls wie üblich durch wäßriges Alkali abgespalten, dann aber die bei der Titration störende organische Substanz mit Wasserstoffperoxyd zerstört und zuletzt das Brom-Ion in essigsaurer Lösung mit Silbernitrat in Gegenwart von Eosin als Indicator direkt titriert. Der Endpunkt ist dabei sehr deutlich zu erkennen, und man findet bei reinen Substanzen fast die theoretischen Bromwerte. *Ausführung.* 0,5 g Substanz kocht man in einem 250 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 50—100 ml Wasser und 0,2 g Natriumhydroxyd 10 min unter Rückfluß, läßt etwas abkühlen, fügt 5—10 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd hinzu und läßt noch eine Zeitlang leicht sieden, um das überschüssige Peroxyd zu zersetzen. Nach dem Abkühlen gibt man einen Tropfen Phenolphthaleinindicator (0,2%ig in 60%igem Äthanol) hinzu, neutralisiert mit 5 n Essigsäure und säuert mit weiteren 10 ml Essigsäure an. Nach Zusatz von 10 Tropfen 0,5%iger wäßriger Eosinindicatorlösung (Na-Salz) titriert man mit 0,1 n-Silbernitratlösung unter lebhaftem Schütteln zunächst schnell bis zum Auftreten eines rötlichgelben Farbtones und dünner Niederschlagsstreifen auf der Flüssigkeit und an der Kolbenwand, zuletzt vorsichtig, bis sich der Niederschlag zusammenballt und intensiv rot färbt. F. NEUMANN.

Im Zusammenhang mit ihren Untersuchungen über Antihistamine[1] beschreibt CLAUDINE FOSSOUL[2] ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von *Phenergan N. D.* (Dimethylaminopropylphenothiazin). Das Verfahren beruht auf der vorsichtigen Oxydation der Verbindung zu einem roten Körper, wahrscheinlich einem Derivat vom Typ der Thionole. Von den untersuchten Oxydationsmitteln erwies sich Ammoniumpersulfat als das geeignetste, weil es selbst nicht gefärbt ist und die am besten reproduzierbaren Resultate liefert. Ephedrin, Benzedrin, Pervitin, Coffein beeinträchtigen die Bestimmung gar nicht. — Man löst die etwa 1 mg Phenergan-Chlorhydrat enthaltende Probe in 10 ml Wasser, fügt eine wäßrige 0,2%ige $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung zu, taucht $^1/_4$ Std lang in Wasser von 45° C, kühlt innerhalb 5 min in fließendem Wasser und mißt die Extinktion bei der Wellenlänge 520 mμ des Absorptionsmaximums (Grünfilter Nr. 604 des STEKKER-Colorimeters). Die Farbe ist mindestens 90 min unverändert haltbar, das BEERsche Gesetz ist im Bereich von etwa 2—10 mg Phenergan/100 ml erfüllt. A. KURTENACKER.

Die Analytik von Methadon (d,l-2-Dimethylamino-4,4-diphenylheptanon-3), das unter verschiedenen Namen, wie *Polamidon, Adanon, Amidon, Butalgin, Dolophin* usw. im Handel ist, war Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung von J. DEMONCEAU[3]. Die mittels Alkali aus wäßrigen Lösungen des Chlorhydrats ausfallende Base kristallisiert schwer. Sie schmilzt nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum oder bei 70° C, im Schrank bei 79—81° C. Eine Lösung der Base in Isopropanol opalesciert nach Zugabe von Wasser und gibt nach 1—2 Std schöne Kristalle vom gleichen Schmelzpunkt. Die Reaktion nach LEGAL ist negativ. Mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid unter gewöhnlichen Bedingungen wird kein Niederschlag erhalten, m-Dinitrobenzol liefert eine schwach gelbe, uncharakteristische Reaktion. Die Phenylkerne geben die gewöhnlichen Reaktionen: die Reaktion nach GUERBET, Nitrierung und Kupplung mit einem Keton in alkalischem Milieu Rotfärbung, Fällung mit Brom- oder Jodwasser. Methadon kann mit Säuren titriert werden[4] und ist mit allen alkalischen Lösungen (NaOH, NH_4OH, Borax, Dinatriumphosphat, Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat) ausfällbar. Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagenzien

[1] CL. FOSSOUL, J. Pharmac. Belgique **1950**, 7, 202.
[2] J. Pharmac. Belgique N. S. **6**, 383 (1951). Freie Univ. Brüssel.
[3] J. Pharmac. Belgique N. S. **7**, 36 (1952). Hôpital de Bavière, Liège.
[4] LARSEN, TULBOR, ELPEM und BUCK: J. Amer. chem. Soc. **70**, 4194 (1948).

fällt Methadon aus. Die empfindlichsten Fällungsreagenzien sind: Phosphormolybdänsäure, das Reagens nach MARMÉ: Kaliumkobaltthiocyanat und Kaliumzinkthiocyanat geben noch in einem Tropfen einer 1:10000-Lösung einen Niederschlag; eine gesättigte Pikrinsäurelösung gibt eine Fällung noch bei einer 1:15000-Lösung. Mit REINECKE-Salz läßt sich Methadon noch in 1 Tropfen einer 1:40000-Lösung nachweisen. Die Reagenzien von MAYER und von WAGNER führen zu wenig charakteristischen Kristallen.

Neue Reaktionen: Natriumperchlorat gibt beim Zufügen zur Methadonlösung sofort eine ölige Trübung, die nach kurzem Schütteln kristallin (Nadelbüschel) wird. Diese Fällung ist noch in einer Verdünnung von 1:4000 durchführbar. Mit 5%iger $HgCl_2$-Lösung treten nach etwa 10 min in 1‰iger Methadonlösung Nadeln auf, die zu Bündeln geordnet sind. Setzt man ein gleiches Volumen einer 40%igen KBr-Lösung (Reagens nach WHITE) hinzu, so erhält man die gleichen Kristalle nach kurzem Schütteln noch bei einer Verdünnung von 1:30000. Höhere Konzentrationen als 2‰ führen zu amorphen Niederschlägen. Versetzt man 1 ml wäßriger Methadonlösung mit 2 Tropfen 20%iger Salpetersäure und 3—4 ml konzentrierter Schwefelsäure, so beobachtet man eine rosa bis rotviolette Färbung, je nach Konzentration der Base. Die Farbe verstärkt sich beim Abkühlen und ist mehrere Tage beständig. Der Schwefelsäurezusatz erfolgt am besten unter Kühlung mit Wasser; man erwärmt dann 1—2 min in siedendem Wasserbad und kühlt wieder. 25 µg Methadonchlorhydrat sind so noch nachweisbar. Bei der colorimetrischen Bestimmung (mit Hilfe der neuen Reaktion) ergaben sich Abweichungen von 6,5—12% bei 0,25—1,0 mg eingesetztem Methadonhydrochlorid. Bei Ausführung der Reaktion kann HNO_3 durch KNO_3 ersetzt werden. Chlor-Ionen sind für die Bildung der Färbung notwendig, ein Chlor-Ionenüberschuß setzt aber die Farbungsintensität herab. *Phenacodon (2-Morpholin-4-4-diphenyl-heptanon-5-chlorhydrat)* gibt die gleiche Reaktion. H. FREYTAG.

Mit dem Nachweis und der quantitativen Bestimmung von Tedryl (N. D.) (Chlorhydrat des 1-(3′,4′-Dimethoxyphenyl-)6,7-diäthoxy-dihydroisochinolin) beschäftigt sich eine ausführliche Untersuchung von L. GROSJEAN[1]. Das synthetisch hergestellte Antispasmodikum ist ein Verwandter des Papaverins. Die freie Base hat aber ein von der Papaverinbase deutlich unterschiedenes U.V.-Spektrum. Das Spektrum des gelb gefärbten Chlorhydrates weicht von dem der freien farblosen Base stark ab. Die wäßrige Lösung von Tedryl gibt im U.V.-Licht eine gelbgrüne Fluorescenz, welche noch in der Verdünnung 1:1000000 sichtbar ist. Tedryl ist in $CHCl_3$ leicht löslich, ferner löslich in H_2O, Alkohol, Eisessig, wenig löslich in Amylalkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther. Schmelzpunkt 205—200° C. Der Verfasser beschreibt viele Reaktionen durch Mikrokristallfällung (mit Ammoniak, Pikrat), Reaktionen mit Alkaloidreagenzien, Farbreaktionen usw. Für die *quantitative Bestimmung* eignet sich die Titration von Tedryl mit Lauge oder der freien Base mit Säure. Der Endpunkt kann potentiometrisch oder auch mit Farbstoffindicatoren festgestellt werden. Man titriert die freie Base in alkoholischer Lösung (15 ml Äthanol + 5 ml Wasser) unter Verwendung von Dimethylgelb, das Chlorhydrat unter Verwendung von Thymolphthalein oder Phenolphthalein. Die Papaverinbase ist nicht titrierbar. A. KURTENACKER.

Coffein. F. G. DROMMOND, E. H. REX und C. F. POE[2] untersuchten den Einfluß einer großen Anzahl organischer Verbindungen auf die Murexid-Reaktion des Coffeins. Der charakteristische purpurrote Farbton wurde nur von Coffein, Theobromin, Theophyllin und Harnsäure gegeben; eine rosa Färbung kann

[1] J. Pharmac. Belgique N. S. **6**, 393 (1951). Univ. de Liège.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 112 (1952). Univ. of Colorado, Boulder, USA.

von Xanthin, Alloxanthin, Dibrombarbitursäure und 2,4-Dichloranilin herrühren. Die Tabellen über die Farbreaktionen der anderen Stoffe und über die Störungen des Coffein-Nachweises durch einige dieser Verbindungen mögen im Original nachgelesen werden. H. Sperlich.

Ein Nachweis von Cumarin neben Vanillin wird von Maria Nivoli[1] beschrieben. Zu 1 ml der zu prüfenden Lösung fügt man 1 ml einer wäßrigen 1%igen NaOH-Lösung und 4—5 Tropfen einer 1‰igen Lösung von farblosem p-Aminophenol in 95 Vol%igem Alkohol. In Gegenwart von Cumarin tritt eine blaue Färbung auf, die nach wenigen Minuten ihre maximale Stärke erreicht. 20 µg Cumarin sind noch neben der 1000fachen Vanillinmenge feststellbar. H. Freytag.

Nachweis und Bestimmung von Rutin und Quercetin nebeneinander werden von L. Hörhammer und R. Hänsel[2] beschrieben. Der *qualitative Nachweis* von Quercetin neben Rutin beruht auf der grünen Fluorescenz, die Quercetin in methanolischer Lösung nach Zugabe von Aluminiumchlorid im Tageslicht zeigt. Im U.V.-Licht fluoresciert der Rutinkomplex gelb und stört dadurch den Nachweis. Man masceriert die zu prüfende Substanz in der Kälte mit 20 ml absolutem Aceton. Quercetin geht in Lösung und zeigt nach Zugabe von 1 ml einer 2%igen methanolischen Lösung von Aluminiumchlorid (2 g $AlCl_3$ Merck, wasserfrei und 100 ml Methanol) bereits im Tageslicht stark grüne Fluorescenz, die meist bei weiterem Verdünnen mit Methanol verstärkt hervortritt. 0,5 mg Quercetin ist noch neben 5000 mg Rutin nachweisbar. Die *quantitative Bestimmung* von Quercetin neben Rutin beruht darauf, daß aliquote Teile der zu untersuchenden Lösung einmal ohne, das andere Mal mit Citronensäure durch Zirkonoxychlorid, welches in methanolischer Lösung eine Farbvertiefung der Flavonole hervorruft, zur Reaktion gebracht werden, wobei man einmal die Summe von Quercetin und Rutin, das andere Mal Quercetin allein erfaßt. *Methode:* 1. Reagenzien: a) Methanolische Zirkonoxychloridlösung: Man löst 2 g Zirkonoxychlorid ($ZrOCl_2 \cdot 8\ H_2O$) in 100 ml Methanol. b) 2%ige Citronensäurelösung in Wasser. c) Standard Rutinlösung. Man kristallisiert Handelsrutin mehrmals aus Alkohol und Wasser um und trocknet zuerst an der Luft und dann im Trockenschrank bei 125° C bis zum konstanten Gewicht. Die Stammlösung enthält 100,0 mg Substanz in 500 ml Methanol. d) Standard-Quercetinlösung: Man hydrolisiert Handelsrutin in 5%iger salzsaurer Lösung, kristallisiert mehrmals aus Alkohol und Wasser um, trocknet bei 125° C bis zum konstanten Gewicht und bereitet analog der Rutin-, eine 20 mg%ige Quercetinlösung. 2. Eichkurven: Man versetzt 2—12 ml Stammlösung mit Reagenzien (vgl. unter 3) bringt im Meßkolben auf 50 ml und mißt nach 20 min die Extinktion im Pulfrich-Stufenphotometer mit lichtelektrischer Zusatzeinrichtung und Filter S 43. Man berechnet den prozentualen Extinktionskoeffizienten $E_p = \frac{E}{c \cdot d}$, wobei E gemessene Extinktion, c = Konzentration in mg% und d = Schichtdicke der Lösung in Zentimetern ist. Konzentration des Rutins = c_R, des Quercetins c_Q in mg%. Erforderlich sind: 1. E_p der Rutinlösung und 2. E_p' der Quercetinlösung, beide in Gegenwart von Zirkonreagens in methanolischer Lösung und 3. E_p'' der Quercetinlösung in Gegenwart von Zirkonreagens und Citronensäure in 20%iger methanolischer Lösung. $E_p = 0{,}3836 \pm 0{,}0028$; $E_p' = 0{,}4812 \pm 0{,}0038$ und $E_p'' = 0{,}5076 \pm 0{,}0025$.

3. *Bestimmung*: Man entzieht der zu untersuchenden Probe (Tablette, Droge, Extrakt usw.) das Flavonolgemisch im Mikrosoxhlet mit Methanol, pipettiert aliquote Mengen in zwei 50 ml-Meßkölbchen, gibt in den ersten Kolben sofort 1 ml

[1] Ann. Chimica **41**, 642 (1951). Univ. Turin.

[2] Arch. Pharmaz. **284**, 276 (1951). Univ. München.

Zirkonoxychloridlösung, füllt bis zur Marke auf und mißt nach 20 min E_m. Den Inhalt des 2. Kolbens ergänzt man mit Methanol auf 10 ml, fügt je 1 ml Citronensäurelösung und Zirkonoxychloridreagens zu, bringt mit Wasser auf 50 ml und mißt nach 20 min E'_m, bei Eigenfärbung der Extrakte gegen eine Blindprobe. 4. Die Berechnung des Quercetin- bzw. Rutingehaltes erfolgt im Bereich von 5 bis 90% Quercetin neben 95 bis 10% Rutin nach folgenden Formeln: $c_Q = \frac{E'm - 0{,}03}{0{,}508}$ $c_R = \frac{E\,m - c_Q \cdot 0{,}481}{0{,}384}$, wobei 0,03 ein Korrekturfaktor für den durch Citronensäure entfärbten Rutin-Zirkonoxychlorid-Komplex ist. W. Hennig.

Eine Methode zur Durchführung colorimetrischer Reihenmessungen von Lactucopikrin neben Lactucin, den Bitterstoffen der *Lactuca virosa*, wurde von G. Schenck und F. Wendt[1] unter Benutzung der von A. Schmitt[2] beschriebenen photochemischen Reaktion von Lactucopikrin mit Kaliumcyanid und Natronlauge entwickelt. Bei der Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit UV-Licht von den Wellenlängen 300—360 mμ entsteht ein roter Farbstoff, dessen Farbstärke colorimetrisch bestimmt werden kann. Lactucin gibt bei der gleichen photochemischen Reaktion einen gelben Farbstoff, der bei 530 mμ etwa 20mal schwächer als der aus Lactucopikrin gebildete rote Farbstoff absorbiert. Die genauesten Werte ergeben sich bei einer Lactucopikrinmenge von 0,2—0,3 mg, darunter und darüber nehmen die Fehler rasch zu, entsprechend einer Extinktion von 0,140—0,210. Die Brauchbarkeit der Methode für die Bestimmung von Lactucopikrin in Milchsaft und dessen Verarbeitungsprodukten wurde nachgewiesen.

Bestimmungsmethode. Von einer Stammlösung, die 10 mg Lactucopikrin in 100 ml Methylalkohol enthält, wie auch von den zu untersuchenden Milchsaftlösungen pipettiert man je 0,5—5 ml in Reagensgläser (KPG 20 ml für Lange-Colorimeter), verdünnt mit Methylalkohol auf ein Volumen von 5,2 ml, läßt aus einer Bürette 5 ml 7%ige KCN-Lösung in Methanol zufließen und mischt durch. Nach 10 min fügt man aus einer Bürette 10 ml 0,5 n methanolische Natronlauge hinzu, mischt wieder und läßt 15 min im Dunkeln bei 20° C stehen. Die Proben werden jetzt 15 min lang dem UV-Licht einer Hanauer Quarzlampe mit Brenner S 80 in einer Entfernung von 20 cm über der Flüssigkeitsoberfläche ausgesetzt. Ein vorgeschaltetes 1 mm starkes Filter UG2 läßt den Wellenbereich zwischen 281 und 405 mμ mit Maximum bei 366 mμ durch. Nach der Bestrahlung wird im Lange-Colorimeter mit Filter VG9 die Extinktion gemessen und die Probe wieder unter die Quarzlampe gestellt. Bei einer Meßreihe von 6 Proben kann jede Lösung alle 2—3 min gemessen werden. Nehmen die Extinktionen ab, so wird der Versuch abgebrochen.

B. Schühlein.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Vitamine. *Für die mikrospektrophotometrische Bestimmung von Vitamin A und Carotin im Blut* verwenden J. G. Bieri und M. O. Schultze[3] das Verfahren von Bessey, Lowry und Brock[4]. Das Verfahren beruht auf der Messung der Absorption bei 328 mμ der nicht verseifbaren Fraktion des Serums vor und nach Ein-

[1] Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 554 (1951). Freie Univ. Berlin.

[2] Botanisches Arch. **40**, 516 (1940).

[3] Arch. Biochem. Biophysics. **34**, 273 (1951). Div. Agric. Biochem., Univ. Minnesota, St. Paul, Min.

[4] Bessey, O. A., O. H. Lowry, M. J. Brock und J. A. Lopez: J. biol. Chemistry **166**, 177 (1946).

wirkung von UV-Licht. Durch UV-Licht wird das anwesende Vitamin A zerstört. Es ergibt sich, daß diese Methode zufriedenstellende Resultate für die Untersuchung von Rattenserum gibt. Die verwendeten Capillarröhrchen werden besser zugeschmolzen, anstatt mit Siegellack verschlossen. Das Ceresin-Xylolgemisch verändert unter dem Einfluß des Lichtes seine optischen Eigenschaften. Es muß daher unter besonderen Vorsichtsmaßregeln aufbewahrt werden. Hämolytisches Serum ist nicht brauchbar. Die Methode von BESSEY und Mitarbeitern ist nicht brauchbar, wenn hohe Serumcarotinmengen durch Injektion von Carotin erzeugt werden. Man muß dann eine Korrektur anbringen, indem man die Extinktion sowohl bei 328 als auch bei 455 mμ mißt. Das Verhältnis dieser Extinktion ist der injizierten Carotinmenge proportional und man kann durch Kenntnis dieser Zahlen durch seine Subtraktion die Absorption von Vitamin A bei 328 mμ berechnen. Ein Vergleich dieser korrigierten Mikromethode mit der Antimontrichloridmethode ergab befriedigende Übereinstimmungen. K. HINSBERG.

Vitamin A läßt sich mit *Glycerin-Dichlorhydrin* (DH) nach A. FUJITA und M. AOYAMA[1] sehr genau bestimmen, wenn dem Reagens Antimontrichlorid und Salzsäure zugeführt werden. Dies entspricht dem von SOBEL[2] mitgeteilten sogenannten aktivierten DH. Zur Bestimmung löst man gewöhnlich 0,01 g Leberöl in 5 ml Chloroform, entnimmt hiervon 1 ml, gibt ihn in einem Reagensglas mit 2 ml DH zusammen und dazu 0,1 ml konzentrierte HCl. Nach dem Mischen mißt man mit Filter S 55 (PULFRICH-Photometer) innerhalb 2—10 min. Das DH soll 20—30 mg Antimontrichlorid/ml enthalten. Die käuflichen Produkte müssen redestilliert werden und können nach Gebrauch durch Destillation und Bestimmung des Antimongehaltes wieder verwendet werden. Nach Untersuchung der Versuchsbedingungen finden die Verf., daß die Methode sehr empfindlich und die Farbentwicklung trotzdem genügend konstant ist. Zwischen verseiftem und unverseiftem Öl ergeben sich keine Unterschiede im Vitamin A-Gehalte. K. HINSBERG.

Die quantitative Bestimmung von Vitamin A kann nach A. FUJITA und M. AOYAMA[3] durch *Fluorescenzmessung* wesentlich besser erfolgen als durch eine colorimetrische Methode. Die optimalen Mengen sind 0,3—1,0 μg. Von *Leberöl* verseift man 0,01 g mit 5 ml 5%iger äthylalkoholischer Kalilauge in 30 min bei 75° C. Dann wird mit 10 ml Benzol und 10 ml Wasser gemischt, zentrifugiert, die Benzolschicht abgehoben, mit 20 ml 5%iger KOH-Lösung in 60%igem Methanol gewaschen, schließlich noch mehrmals mit Wasser, bis eine vollständig klare Lösung übrigbleibt. Die Extraktion usw. muß unter Wasserstoff oder CO_2 erfolgen. Man bestrahlt mit Ultraviolett und mißt die Fluorescenz gegen eine Standard-Vitamin-A-Lösung. Alle Lösungsmittel und Gläser müssen fluorescenzfrei sein. Carotin und Kryptoxanthin geben ungefähr 12%, Vitamin D_3 3,3% der Fluorescenz von Vitamin A. Nach der Verseifung ist die Fluorescenz des freien Alkohols ungefähr 20% schwächer als die des Vitamin A-Esters. K. HINSBERG.

Zur Bestimmung von Vitamin A in Ölsaaten, Ölen und Preßkuchen haben G. GORBACH und H. PFUDL[4] eine Mikromethode entwickelt: 1 g fein gemahlener, bei 50° C im Trockenschrank getrockneter Ölpreßkuchen wird mit 10—20 ml absolutem Methanol, dann mit 10—20 ml Benzin (Kp. 70—80° C), das in kleinen Anteilen

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **38**, 263 (1951). Biochem. Lab., Kitasato Inst., Tokyo.

[2] SOBEL, A. E., und H. WERBIN, J. biol. Chemistry **159**, 681 (1945); SOBEL, A. E., und S. E. SNOW, J. biol. Chemistry **171**, 617 (1947).

[3] J. Biochemistry (Tokyo) **38**, 271 (1951). Biochem. Labor., the Kitasato Institute, Tokyo.

[4] Fette u. Seifen **54**, 334 (1952). Techn. Hochschule, Graz.

zugesetzt wird, in einer Porzellanschale zerrieben. Die Extrakte werden in einem Scheidetrichter mit 1—2 ml Wasser entmischt, so daß der Extrakt ungefähr 10% Methanol enthält. Nach sauberer Trennung der Schichten läßt man die untere in einen zweiten Scheidetrichter ab und wäscht die Benzinschicht 2—3 mal mit 90%igem Methanol vorsichtig nach. Die Methanolschicht wird mit einigen ml Benzin behandelt, um etwas mitgelöstes Carotin zu entziehen. Zur Verseifung der Xanthophyllester wird die Benzinphase mit dem gleichen Volumen alkoholischer Kalilauge (5 g KOH in 100 ml 96%igem Äthanol) versetzt und 3 Std bei 40° C gehalten. Danach wird durch Zugabe von Wasser entmischt, wobei die alkoholische Schicht 20% Wasser enthalten soll. Die Benzinschicht wird nach Abtrennen mehrmals mit 90%igem Methanol gewaschen. Sie enthält jetzt nur noch Carotin und Lycopin, dessen Abtrennung in einer aus einer Filterglocke zusammengebauten Apparatur (Abb. 1) erfolgt. In die Bohrung des Stopfens ist eine Capillare eingesetzt. Auf dem Stopfen sitzt ein Adsorptionsrohr von etwa 20 cm Länge und einem Durchmesser von 0,6 cm, das beim Saugen an den Gummistopfen angedrückt wird. Als Adsorptionsmittel wird Aluminiumoxyd (Merck, stand. nach BROCKMANN) verwendet, aus dem durch Absieben eine besonders geeignete Fraktion von der Teilchengröße 40 · 15 μ gewonnen wird. Man wäscht mit reinem Benzin nach, wobei das Carotin wesentlich rascher eluiert wird als das Lycopin. Die Lösung im Mikrobecher wird in einen 5 ml-Meßkolben übergespült, mit Benzin bis zur Marke aufgefüllt und dann colorimetrisch gegen Azobenzol als Standardlösung gemessen.

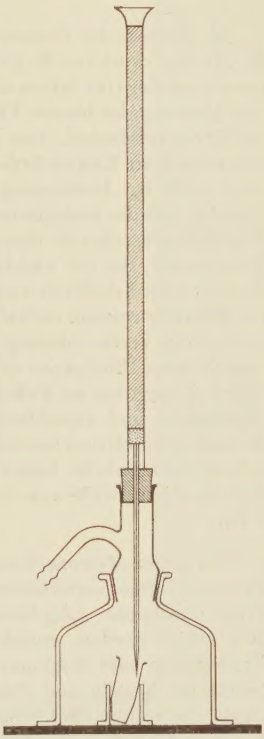

Abb. 1. Filtrationsapparat nach GORBACH und PFUDL.

Für kleinere Mengen an Ölsaaten (0,1 g) hat GORBACH noch ein weiteres Verfahren angegeben, das die spezifische Mikroausrüstung nach GORBACH erfordert. L. ACKER.

Die Bestimmung des Aneurins (Vitamins B_1) umfaßt die Extraktion aus dem Rohmaterial, wobei unter Umständen eine enzymatische Spaltung des Phosphorsäureesters eingeleitet werden muß, die Oxydation zu Thiochrom, die Extraktion mit Isobutylalkohol und schließlich die fluorometrische Bestimmung. Die Verluste, die innerhalb der einzelnen Stufen auftreten können, bestimmt H. N. RIDYARD[1] durch Zugabe einer bestimmten Menge von B_1 indem er feststellt, wieviel davon wiedergefunden wird. Die Aneurinmenge, die aus dem Extrakt, dem kein Zusatz gemacht wurde, auffindbar ist, wird von derjenigen, die mit B_1-Zusatz ermittelt wird, abgezogen. Die Differenz wird als „gefundenes Aneurin" bezeichnet. Der Quotient aus gefundenem Aneurin und zugesetztem stellt den „Recovery"-Faktor dar. — Recovery-Faktor = gefundenes Aneurin: zugesetztes Aneurin.
Es wird gezeigt, daß die Faktoren, die das Wiederfinden des zugesetzten Aneurins bedingen, nicht linear von dem Aneuringehalt abhängen, sondern anscheinend vom

[1] Analyst (Lond.) **75**, 634 (1950). The British Flour Millers Cereals Research Station, St. Albans.

Quadrat der Konzentration. Dies wird durch die Laborerfahrung gestützt, daß der Quotient $\frac{\text{scheinbarer Aneuringehalt}}{\text{Recovery-Faktor}}$ mit dem Recovery-Faktor zunimmt.
J. Koch.

Die Methode der Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin) in Nahrungsmitteln nach B. Jansen[1] wird von B. Doro[2] ausführlich untersucht. Das Verfahren von Jansen beruht auf der Oxydation des Aneurins mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung und Messung der blauen Fluorescenz des gebildeten Thiochroms nach Ausschütteln mit Isobutylalkohol. Das p_H-Optimum der Thiochromreaktion liegt bei 10. Ein Überschuß an Kaliumferricyanid ist zu vermeiden, da andernfalls Thiochrom zerstört wird. Bei Anwendung der Methode auf biologische Medien wirkt die Tatsache störend, daß die biologischen Materialien meist eine nicht auf der Anwesenheit von Thiochrom beruhende blaue Eigenfluorescenz aufweisen. Diese sogenannte „Blindfluorescenz", die die wichtigste Fehlerquelle bei der Bestimmung von Vitamin B_1 darstellt, wird dadurch ausgeschaltet, daß man entweder der Testlösung einen nur die Blindfluorescenz enthaltenden Isobutylalkohol (zur Extraktion des Farbstoffs) in einer der Versuchslösung entsprechenden Menge zusetzt, oder besser dadurch, daß man in einer Blindprobe der zu untersuchenden Substanz (Lösung) das Vitamin B_1 durch Adsorption an Fullererde entfernt und die Differenz der Fluorescenzen von Blindprobe und eigentlicher Versuchslösung bestimmt. Der Verf. führte beide Methoden durch und beschreibt ausführlich deren Einzelheiten. Als Abschluß ist der Arbeit eine Tabelle beigefügt, in der von einer großen Anzahl von Obst- und Gemüsearten, sowie von tierischen Organen der Gehalt an Vitamin B_1 angeführt wird.
E. Baertich.

Über einen Mikronachweis von Nicotylamid und Nicotinsäure berichtet F. Lüdy-Tenger[3]. Das verwendete Reagens „BiJ 1,5", bestehend aus 0,5 g basischem Wismutcarbonat, 1,5 g Salzsäure (D1,1275), 3,0 g Kaliumjodid, die mit Wasser zu 10 g gelöst werden, ergibt auf dem Deckglas aus einem Tröpfchen und einigen Kriställchen oder Sublimat von Nicotylamid rote Tropfen, aus denen bald charakteristische Nadeln und Prismen mit gerader Auslöschung entstehen. Nicotinsäure ergibt sofort aus dem Sublimat rote Tropfen, aus denen kurze und derbe schiefwinklige Rhomben entstehen, die im polarisierten Licht unter einem Winkel von 33° Auslöschung zeigen. Die Nicotinsäurekomponente in *Coramin* erfordert folgenden Arbeitsgang: Aus 15 Tropfen Coraminlösung erzeugt man durch Schütteln mit 0,2 g Kaliumcarbonatpulver während 3 min eine Emulsion, aus der man nach Zentrifugieren die obere klare Schicht mit Capillarpipette abhebert und nach Abdunstung von Äther, von dem eine Spur beigegeben wurde, mit 0,5 ml konzentrierter Salzsäure langsam bis 210° C erhitzt. Den abgekühlten Rückstand zieht man zweimal mit je 4 ml siedendem Chloroform aus und sublimiert ihn im Eder-Apparat[4] mit oder ohne Vacuum bei 180° C. Das Sublimat prüft man in der oben angegebenen Weise mit „BiJ 1,5" oder mittels Schmelzpunktbestimmung auf Nicotinsäure.
H. Zellner.

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 1046 (1936); Z. Vitaminforsch. **7**, 239 (1938); vgl. diese Z. **128**, 55 (1948); **129**, 309 (1949).

[2] Ann. Chimica **40**, 662 (1950). Labor. Chim. Provinciale. Trieste.

[3] Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 460 (1951). Pharmaz. Laboratorium Lüdy & Cie., Burgdorf (Schweiz).

[4] R. Eder, Diss. E. T. H. Zürich, S. 21 (1912).